THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

docteur troisième cycle

par
TRAN TU NGHIA

Sujet : Etude par mesure de résistance électrique du comportement thermique des solutions solides LuH_x et LuD_x entre 80 et 300 K.

Soutenue le 26 Octobre 1981 devant la Commission d'examen

M J.P. BURGER — Président

Mme M. GUPTA
MM P. LUCASSON
J.N. DAOU
— Examinateurs

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

docteur troisième cycle

par
TRAN TU NGHIA

Sujet : Etude par mesure de résistance électrique du comportement thermique des solutions solides LuH_x et LuD_x entre 80 et 300 K.

Soutenue le 26 Octobre 1981 devant la Commission d'examen

M J.P. BURGER	Président
Mme M. GUPTA MM P. LUCASSON J.N. DAOU	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je suis très reconnaissant à Monsieur LUCASSON, Directeur de Recherche, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire (Défauts dans les Métaux) et pour l'attention qu'il a portée à ce travail.

J'exprime mes remerciements à Monsieur BURGER, Professeur à l'Université Paris XI, d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury et de s'être intéressé à cette étude.

Monsieur CHAPELLE, Professeur à l'Université Paris XI, a bien voulu m'accorder l'autorisation d'effectuer cette thèse et de la soutenir. Je le prie de trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie Madame GUPTA pour avoir accepté de faire partie du jury.

Monsieur DAOU m'a proposé le sujet de ce travail et a suivi son étude. Je tiens à le remercier très vivement pour ses conseils et ses encouragements.

Je suis reconnaissant à Monsieur LOREAUX et à Monsieur NEGRI pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans ce travail.

J'adresse mes remerciements à Madame NANINCK que j'ai mise à contribution pour la frappe du manuscrit, Madame HUISSIER pour le tracé des figures et Monsieur CHAUVEAU pour les photographies.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres de l'équipe pour la sympathie qu'ils m'ont manifestée tout au long de mon séjour dans le laboratoire.

-:-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES TERRES RARES ET LES SYSTEMES LANTHANIDE-HYDROGENE (OU DEUTERIUM)

A. Aperçu général sur les terres rares

I. Introduction

II. Structure cristalline et allotropie des terres rares

III. Propriétés magnétiques

IV. Propriétés électriques

1. Cas des métaux non magnétiques

2. Cas des métaux magnétiques

B. Les phases solides des systèmes Ln-H (ou D)

I. Introduction

II. Les solutions solides

1. La phase α des hautes températures

a. La concentration limite de la phase α (C_{α}^{L})

b. La température limite de la phase α (T_{α})

c. L'accroissement spécifique de résistivité

2. La phase α des basses températures (appelée α^{*})

III. Hydrures des terres rares

1. Phase β

2. Phase γ

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. Les échantillons

I. Pureté du métal

II. Préparation des échantillons

1. Caractéristiques des échantillons

2. Les contacts électriques

3. Hydruration des échantillons

4. Les porte-échantillons

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0011

B. Appareillage et technique de mesure

I. Le cryostat

1. L'enceinte à échantillons
2. Le circuit de refroidissement
3. L'enceinte extérieure

II. Mesure de résistivité

1. Circuit de mesure
2. Détermination des facteurs de forme

CHAPITRE III : RESULTATS, ANALYSE ET INTERPRETATION

A. Procédure expérimentale

B. Description des résultats

I. Etude de la résistivité du lutétium métal

II. Etude de la résistivité des solutions solides LuH_x et LuD_x.

1. Méthode des cyclages thermiques
2. Dépendance de la résistivité de différents paramètres
   a. Influence de la vitesse de refroidissement
   b. Dépendance de la concentration
   c. Dépendance de la masse de l'isotope
   d. Domaines de température
3. Ecart à la règle de MATTHIESSEN en fonction de la vitesse de refroidissement

C. Analyse des résultats

I. Détermination de l'énergie de migration

1. Méthode de la pente au point d'inflexion
   a. Principe de la méthode
      . Détermination de E_m/γ
      . Détermination de l'ordre de la réaction
   b. Résultats expérimentaux
2. Méthode du changement de pente
   a. Principe de la méthode
   b. Résultats expérimentaux
3. Conclusion

II. Détermination de l'énergie de formation

1. Principe de la méthode

2. Résultats expérimentaux

D. Interprétation

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

-:-

La recherche sur le système métal-hydrogène présente de l'intérêt par son aspect de physique fondamentale aussi bien que par les nombreuses et importantes applications qui en découlent. On distingue généralement deux domaines de concentration, celui des solutions solides correspondant aux faibles concentrations et celui des hydrures pour les concentrations plus élevées. Les problèmes intéressants dans les solutions solides ont trait à la grande mobilité de l'hydrogène dans le réseau métallique et à la capacité d'interagir avec d'autres défauts présents dans le métal. Pour les hydrures il est important de comprendre pourquoi tous les métaux n'en forment pas, quels sont les paramètres qui limitent la capacité maximum d'absorption et surtout quelles sont les propriétés nouvelles de ces composés comparativement au métal d'origine.

L'intérêt actuellement renouvelé pour ces matériaux est lié aux besoins en énergie. Il est en effet question que l'hydrogène, élément le plus abondant dans l'univers, devienne un jour la base d'un système énergétique complet. Des problèmes de stockage, de distribution et d'utilisation de l'hydrogène se poseront alors pour lesquels le système métal-hydrogène est susceptible d'apporter une réponse[1]. Il est donc intéressant d'étudier les propriétés des hydrures et des solutions solides d'hydrogène dans les métaux.

Nous nous proposons dans ce travail d'analyser et d'expliquer l'anomalie de résistivité électrique des solutions solides lutétium-hydrogène autour de 170 K mise en évidence par DAOU et al.[2]. Ces auteurs ont observé, dans l'intervalle de température 4.2-300 K, que l'amplitude de l'anomalie est d'autant plus grande que la concentration en hydrogène est plus élevée ce qui montre que la présence des atomes H est à l'origine de cette anomalie.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES TERRES RARES ET LES SYSTEMES LANTHANIDE-HYDROGENE (ou DEUTERIUM)

A. APERCU GENERAL SUR LES TERRES RARES

I. INTRODUCTION

Le lutétium, de numéro atomique 71, est le dernier des quinze éléments de la série des lanthanides. Groupés dans la case 57 du tableau périodique de Mendeleev, les lanthanides forment avec le scandium et l'yttrium le groupe des métaux des terres rares.

La configuration électronique normale des lanthanides[6] est, en désignant par (Xe) celle du xénon :

$$(Xe),\ 4f^{n},\ 5d^{1}6s^{2}$$

où n, nombre des électrons de la couche 4f, augmente d'une unité d'un élément au suivant, variant de 0 (pour le lanthane) à 14 (pour le lutétium).

La plupart des lanthanides ont la valence 3 du fait que les électrons des deux couches externes, $6s^{2}$ et $5d^{1}$, participent à la conduction. Seuls l'europium et l'ytterbium sont divalents et présentent en conséquence des propriétés qui les rapprochent des métaux alcalino-terreux.

II. STRUCTURE CRISTALLINE ET ALLOTROPIE DES TERRES RARES

A la température ambiante, les terres rares cristallisent suivant cinq structures (fig. I.1) :

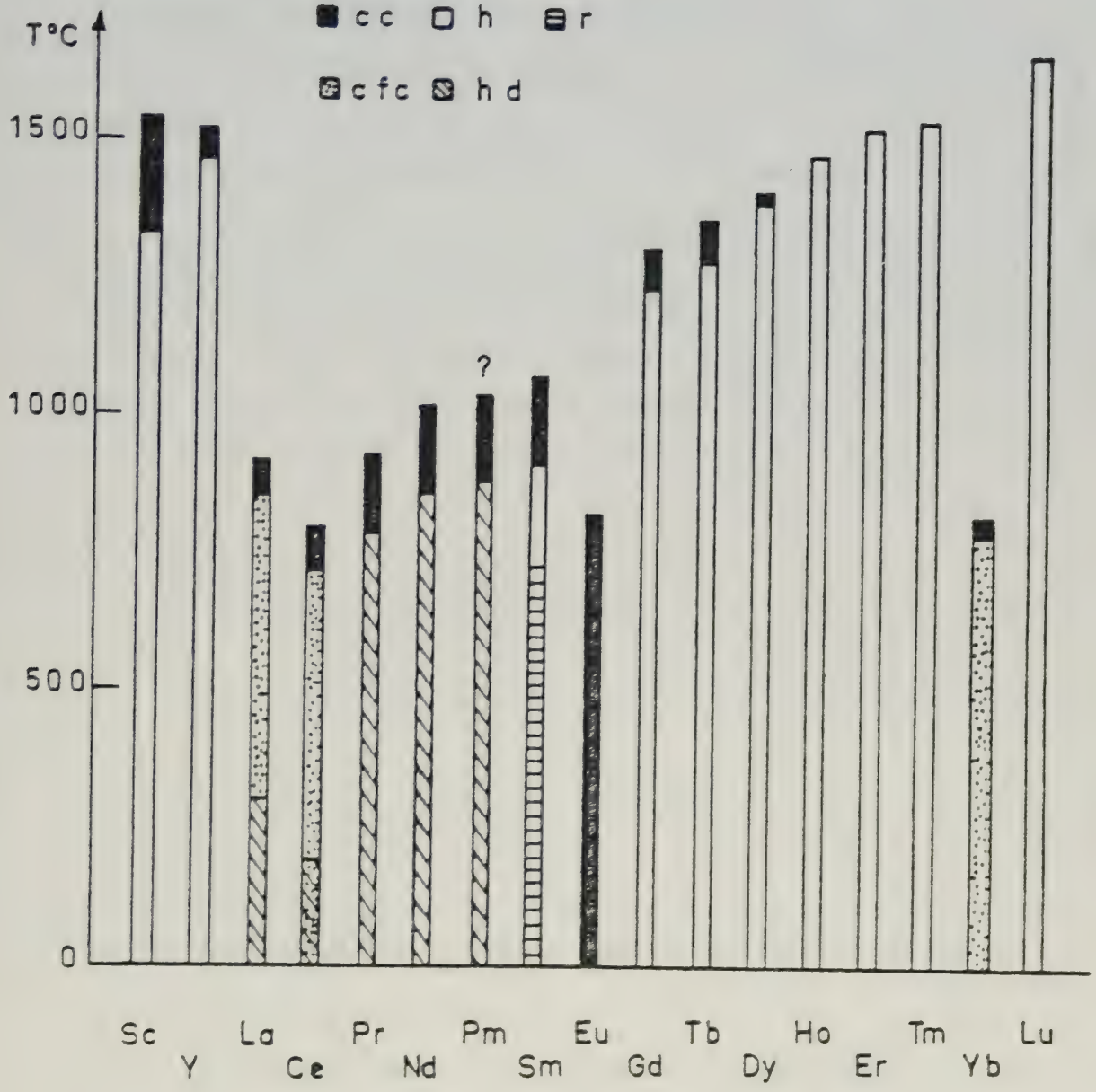


Fig.I.1. Polymorphisme des métaux des terres rares en fonction de la température.

1. Structure hexagonale compacte classique (notée h) : le scandium, l'yttrium et les lanthanides lourds trivalents, du gadolinium au lutétium.

2. Structure hexagonale double (h.d) ; le lanthane, le cérium (variété β), le praséodyme et le néodyme.

3. Structure rhomboédrique (r) : le samarium.

4. Structure cubique à faces centrées (c.f.c.) : le cérium (variété γ) et l'ytterbium.

5. Structure cubique centrée (c.c.) : l'europium.

Les quatre structures compactes peuvent être classiquement représentées par un modèle d'empilement à trois couches atomiques a, b et c (fig. I.2). On peut aussi représenter les structures cristallines des terres rares à l'aide de modèles d'empilement à deux types de couche. Lorsqu'une couche se trouve entre deux couches identiques on dit qu'on a affaire à une couche 0, dans le cas contraire la couche est de type p .

structure	c.f.c.	h.d	r	h
	abcabc.. pppppp..	abacab.. popopo..	ababcbcacababcbcac.. poopoopoopoopoopoo..	abab.. oooo..

La deuxième représentation permet de constater que la proportion des couches 0 va en augmentant tout au long de la série : 0%, 50 %, 66 %, et 100 %.

Des transformations allotropiques peuvent se produire lorsqu'on augmente la pression [7]. Elles suivent généralement la séquence :

$$h \longrightarrow r \longrightarrow h.d \longrightarrow c.f.c. \quad [8]$$

c'est-à-dire dans le sens de l'augmentation de la proportion des couches p. On montre que cette loi est liée à la densité d'occupation de la bande 5d par les électrons [9] (1,5 électron pour le lanthane et 0,5 électron pour le lutétium). Cette explication permet de comprendre le coefficient thermique de résistivité anormalement négatif trouvé expérimentalement dans le lutétium liquide [10] (fig.I.5.c).

Avant d'atteindre l'état liquide toutes les terres rares, à l'exception des quatre derniers lanthanides trivalents ont la structure cubique

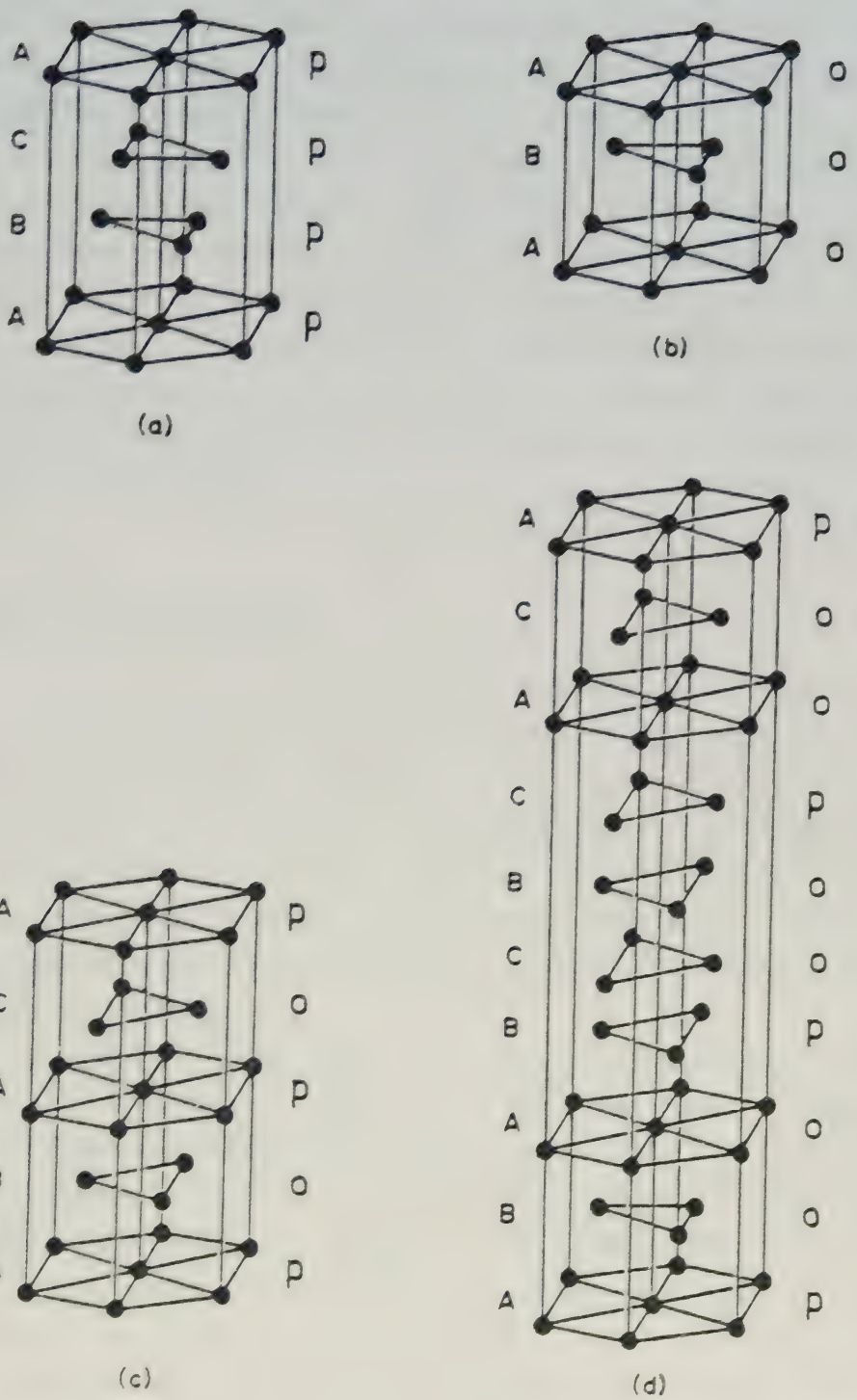


Fig. I.2 Structures cristallines des quatre variétés compactes des métaux des terres rares. (a) : c.f.c ; (b) : h ; (c) : h.d ; (d) : r.

centrée (fig. I.1). Ceci est tout à fait normal puisque l'état liquide est moins compact que l'état solide et la structure c.c. est moins compacte que les structure c.f.c. ou h. La température de transition et la température de fusion croissent tout au long de la série indiquant une augmentation de la cohésion cristalline avec le numéro atomique.

Le rayon atomique (fig. I.3) diminue lorsque le numéro atomique augmente, c'est la contraction lanthanidique. Par ailleurs, celle-ci est plus forte pour les lanthanides légers car leurs fonctions d'onde 4f ont une plus forte extension radiale que celle des lanthanides lourds.

Le rapport c/a des lanthanides lourds trivalents décroit de Gd à Ho puis augmente de nouveau pour Tm et Lu. Ces rapports sont inférieurs à la valeur idéale de $(8/3)^{1/2} = 1{,}633$ obtenue avec un empilement hexagonal compact de sphères dures.

III. PROPRIETES MAGNETIQUES

La quasi-totalité des terres rares sont magnétiques. Les électrons 4f sont essentiellement à l'origine de ces propriétés magnétiques. Le moment magnétique atomique expérimental, lié au nombre d'électrons célibataires de la couche 4f, est égal au moment théorique de l'ion correspondant. Cette correspondance est liée au fait que les électrons 4f n'interviennent presque pas dans les liaisons, tandis que les électrons externes $(5d\ ,\ 6s)^3$ sont engagés dans les liaisons et ne se manifestent pas de ce fait dans les propriétés magnétiques.

Toutes les terres rares à couche 4f incomplète sont paramagnétiques au-dessus de la température ambiante, c'est-à-dire que les moments magnétiques portés par les atomes sont orientés dans toutes les directions de façon désordonnée. Le gadolinium est le seul à présenter du ferromagnétisme à la température ordinaire. Lorsque la température diminue les interactions entre les moments magnétiques créent des ordres magnétiques variés et très complexes.

En dessous de la température de Néel (T_N), température de transition ordre-désordre magnétique, les trois métaux Tb, Dy et Ho présentent une structure en hélice [12] : les moments magnétiques sont dans le plan de base hexagonal et chaque moment tourne d'un angle φ quand on passe d'un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ au plan suivant situé à la distance $c/2$.

En dessous de la température de Curie (T_C), marquant la transition vers l'état ferromagnétique le thulium présente une structure d'antiphase:

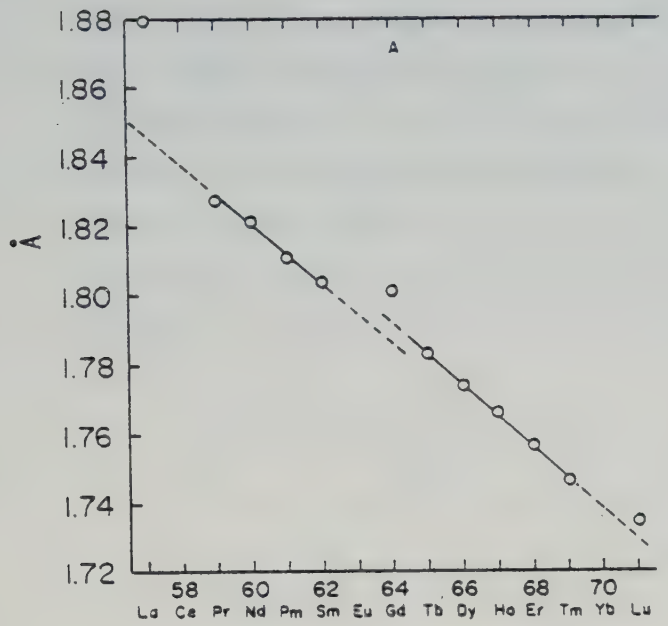


Fig. I.3 Rayon atomique (Å) des lanthanides trivalents[11].

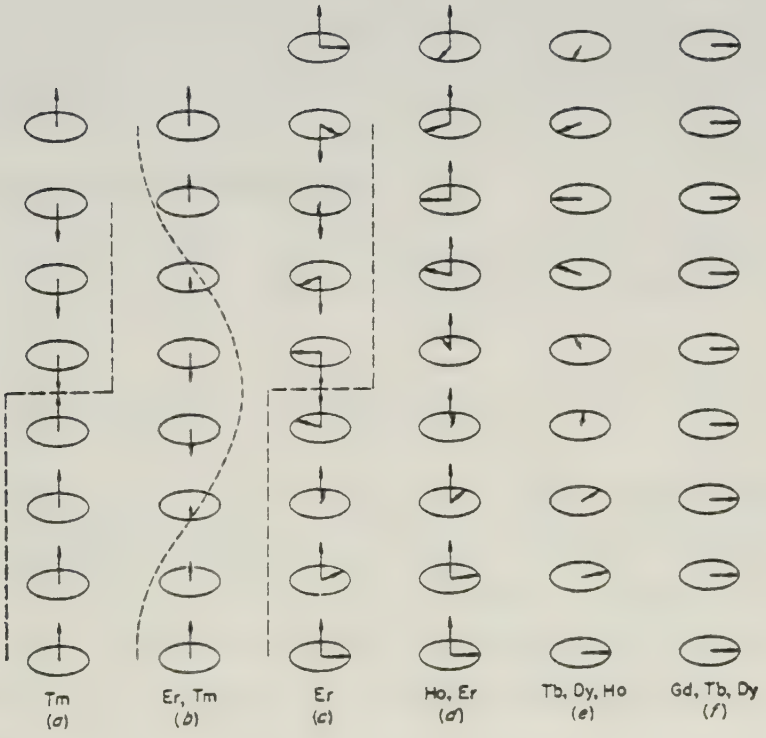


Fig. I.4 Structure magnétique des lanthanides lourds[13].

trois plans ont un moment magnétique constant, parallèle à c, tous de même sens, suivis par quatre plans avec le même moment mais de sens opposé. L'erbium présente la particularité d'avoir trois températures de transition séparant trois structures différentes : "modulé sinusoidalement le long de l'axe c", en hélice et en cône. A titre d'exemple les différentes températures de transition des lanthanides lourds trivalents sont données ci-dessous ainsi que leurs structures magnétiques (fig. I.4).

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
T_N (K)	293	229	178,5	133	80 / 53	56
T_C (K)		221	85	20	20	38

IV. PROPRIETES ELECTRIQUES

Les métaux des terres rares sont caractérisés par une forte résistivité électrique. A la température ambiante, elle varie de 29 $\mu\Omega$ cm (pour l'ytterbium) à 131 $\mu\Omega$ cm (pour le gadolinium).

1. Cas des métaux non magnétiques

Pour des métaux contenant un faible taux d'impuretés la résistivité totale peut s'écrire suivant la règle de Matthiessen[14] comme la somme des deux termes :

$$\rho \simeq \rho_{rés} + \rho_{ph}(T) \qquad (1)$$

ρ_{res} est la résistivité à 0 K appelée aussi résistivité résiduelle. Sa valeur dépend des impuretés et des défauts contenus dans le métal mais non pas de la température. Elle est de l'ordre de quelques $\mu\Omega$ cm dans les métaux de terres rares purs et est d'autant plus faible que le métal est plus pur. Notons que le lanthane est supraconducteur à très basse température, au-dessous de 6 K[6].

ρ_{ph} est la contribution associée aux vibrations du réseau. Il ne dépend pas de la concentration en impuretés. Ce terme de la résistivité varie avec la température comme suit :

$$\rho_{ph} = AT^{n} \qquad \text{pour } T < \theta_D$$

$$\rho_{ph} = BT \qquad \text{pour } T > \theta_D$$

où θ_D est la température de Debye et A,B des coefficients de proportionnalité. Dans le cas des métaux, la théorie de BLOCH-GRUNEISEN donne n=5, tandis qu'on trouve expérimentalement n de l'ordre de 3 pour les métaux de transition et les terres rares[15] dans l'intervalle de température 15-30 K.

	Sc	Y	Lu
n	3,7 [16]	3,4 [17]	2,5 [17]

La formule (1) suppose l'indépendance des actions des défauts et des phonons. Or ces défauts peuvent interagir et donner une contribution plus ou moins importante. On a alors une meilleure approximation avec l'expression :

$$\rho = \rho_{res} + \rho_{ph}(T) + \Delta(C,T) \qquad (2)$$

KOHLER [18] a proposé un modèle pour évaluer $\Delta(C,T)$:

$$\frac{1}{\Delta(C,T)} = \frac{1}{\alpha \cdot \rho_{ph}} + \frac{1}{\beta \cdot \rho_{res}} \quad \text{et} \quad \Delta(C,T) = \frac{\alpha\beta\rho_{ph} \cdot \rho_{res}}{\alpha\rho_{ph} + \beta\rho_{res}}$$

$$\text{ou} \quad \Delta(C,T) = \frac{\beta \cdot \rho_{res}}{1 + \beta\rho_{res}/\alpha \cdot \rho_{ph}}$$

où α et β sont deux constantes inférieures à l'unité.

Pour une température suffisamment élevée (de l'ordre du quart de la température de Debye) le rapport ρ_{res}/ρ_{ph} devient faible et alors la formule (3) s'écrit :

$$\Delta(C,T) \simeq \beta \cdot \rho_{rés}$$

Dans ce cas la formule (2) s'écrira simplement :

$$\rho = (1 + \beta) \cdot \rho_{rés} + \rho_{ph}$$

Par ailleurs, pour des températures très faibles, ρ_{ph} tend vers zéro et par conséquent $\Delta(C,T)$ devient négligeable.

La résistivité d'un terre rare non magnétique varie régulièrement (fig. I.5 a d'après [19]). On remarque d'abord un palier aux très basses

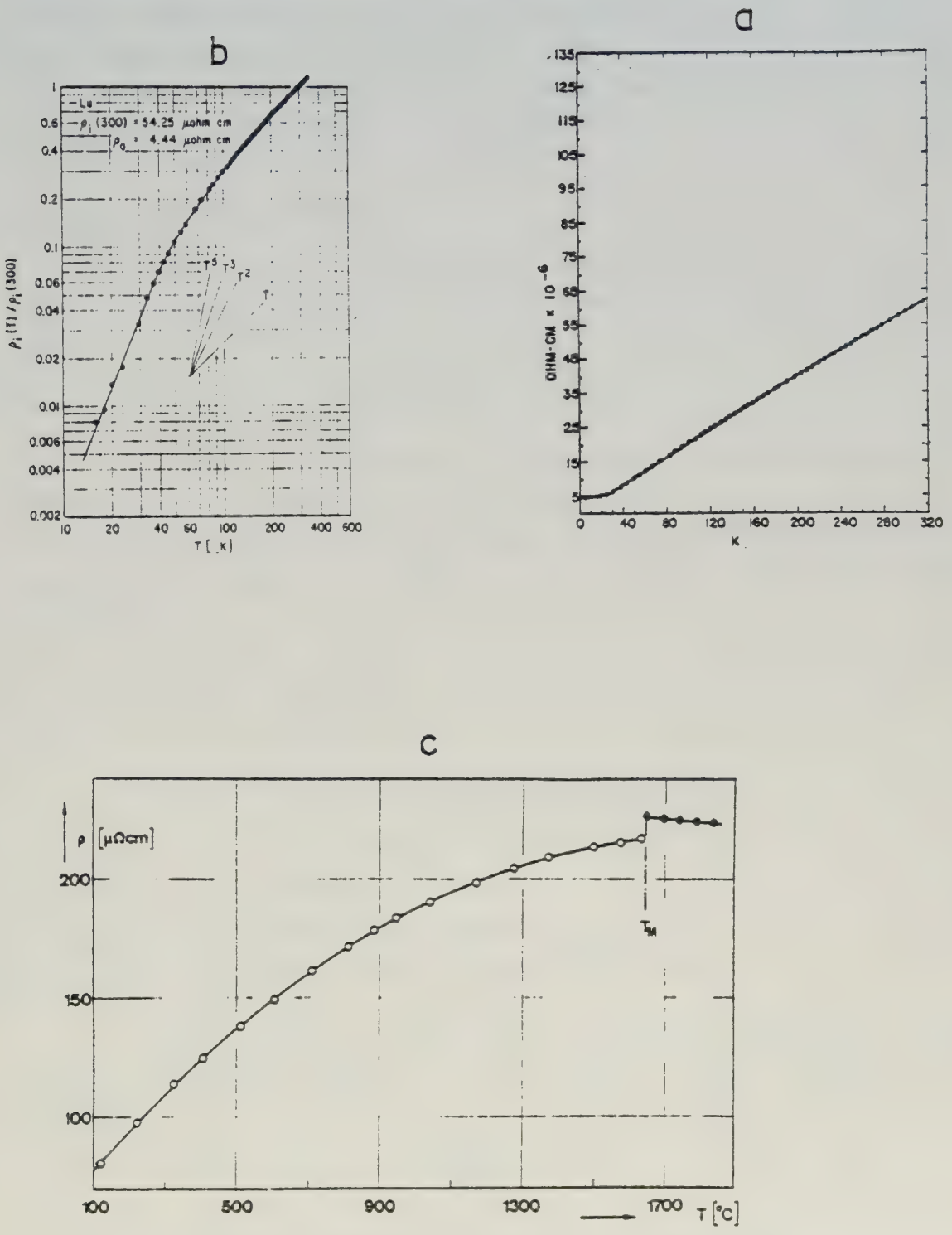


Fig. I.5 Variation de la résistivité électrique du lutétium en fonction de la température .

températures puis une variation en T^n (fig. I.5 b d'après [17]), enfin une variation quasi-linéaire à partir de la température de Debye. Vers les hautes températures on aperçoit un net fléchissement ainsi que des variations brusque de la résistivité au voisinage des températures de transition de phase ou de fusion (fig. I.5 c d'après [10]).

2. Cas des métaux magnétiques

Pour un métal de terre rare magnétique, un troisième terme ρ_m, appelée résistivité magnétique, vient s'ajouter aux précédents et la résistivité totale s'écrira :

$$\rho \simeq \rho_{rés} + \rho_{ph}(T) + \rho_m(T)$$

La résistivité magnétique $\rho_m(T)$ résulte des interactions entre les électrons de conduction et les électrons 4f.

Dans le domaine paramagnétique, la résistivité magnétique est indépendante de la température et égale à ρ_{m_o}. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\rho_{m_o} = \frac{3\pi N m^*}{8\hbar c^2 E_f} \cdot A_o (g_J - 1)^2 J(J+1)$$

avec N : nombre d'atomes par unité de volume
m^* : masse effective de l'électron
E_f : énergie de Fermi
A_o : constante d'échange
$(g_J-1)^2 J(J+1)$: facteur de De Gennes

Dans le domaine inférieur à la température de Néel et du fait que le moment magnétique de spin est proportionnel au moment cinétique elle est égale à :

$$\rho_m = \rho_{m_o} \left(1 - \frac{\langle \vec{S} \rangle^2}{S(S+1)}\right)$$

où $\langle \vec{S} \rangle$ est la valeur moyenne des spins atomiques.

La courbe de résistivité en fonction de la température a une allure beaucoup moins régulière que celle des terres rares non-magnétiques. On remarque l'apparition de pics et de changements de pente [19].

La figure I-6 montre la résistivité de la plupart des lanthanides à la température ambiante (27°C) [19-20] avec les contributions respectives des termes magnétiques ρ_{mg} et phonon ρ_{ph} . Nous avons aussi présenté les résistivités à 700°C [21 à 23] à titre comparatif.

B. LES PHASES SOLIDES DES SYSTEMES Ln-H (ou D)

I. INTRODUCTION

Les premières indications concernant l'absorption de l'hydrogène dans les métaux des terres rares remontent à la fin du siècle dernier avec les travaux de WINKLER et MATIGNON [24].

En 1931, HAGG [25] avait émis à partir de considérations structurales l'idée que les éléments légers se placent en position interstitielle dans le réseau des atomes métalliques. Peu après, les études radiocristallographiques de ROSSI [26] viennent corroborer cette hypothèse. Néanmoins ce n'est qu'en 1955 que HOLLEY et al. [28] en ont apporté la confirmation par diffraction des neutrons.

Dans le même temps, MULFORD et HOLLEY [27] avaient mis en évidence différentes phases (α, β) des systèmes lanthanides légers-hydrogène à partir des isothermes pression-composition pour des températures élevées. Ces phases ont été confirmées et caractérisées un peu plus tard dans l'étude de résistivité faite par DAOU et al. [29 à 31] sur ces systèmes et ceux de lanthanides lourds. STURDY et MULFORD [32] ont découvert une troisième phase, appelée γ , en étudiant le système Gd-H PEBLER et WALLACE [33] ont par la suite montré l'existence de la phase γ pour tous les autres lanthanides lourds trivalents ainsi que pour le samarium.

A titre d'exemple, examinons un diagramme de phase (fig. I.7 b). On y remarque, dans le sens des teneurs croissantes en hydrogène, cinq régions différentes :

1. Domaine d'existence de la phase homogène α qui est une solution solide métallique.

2. Coexistence de la phase α saturée avec la phase β formée au-delà de la concentration de saturation de la phase α .

3. Domaine d'existence de la phase β seule.

4. Coexistence de la phase β saturée avec la phase γ nouvellement formée.

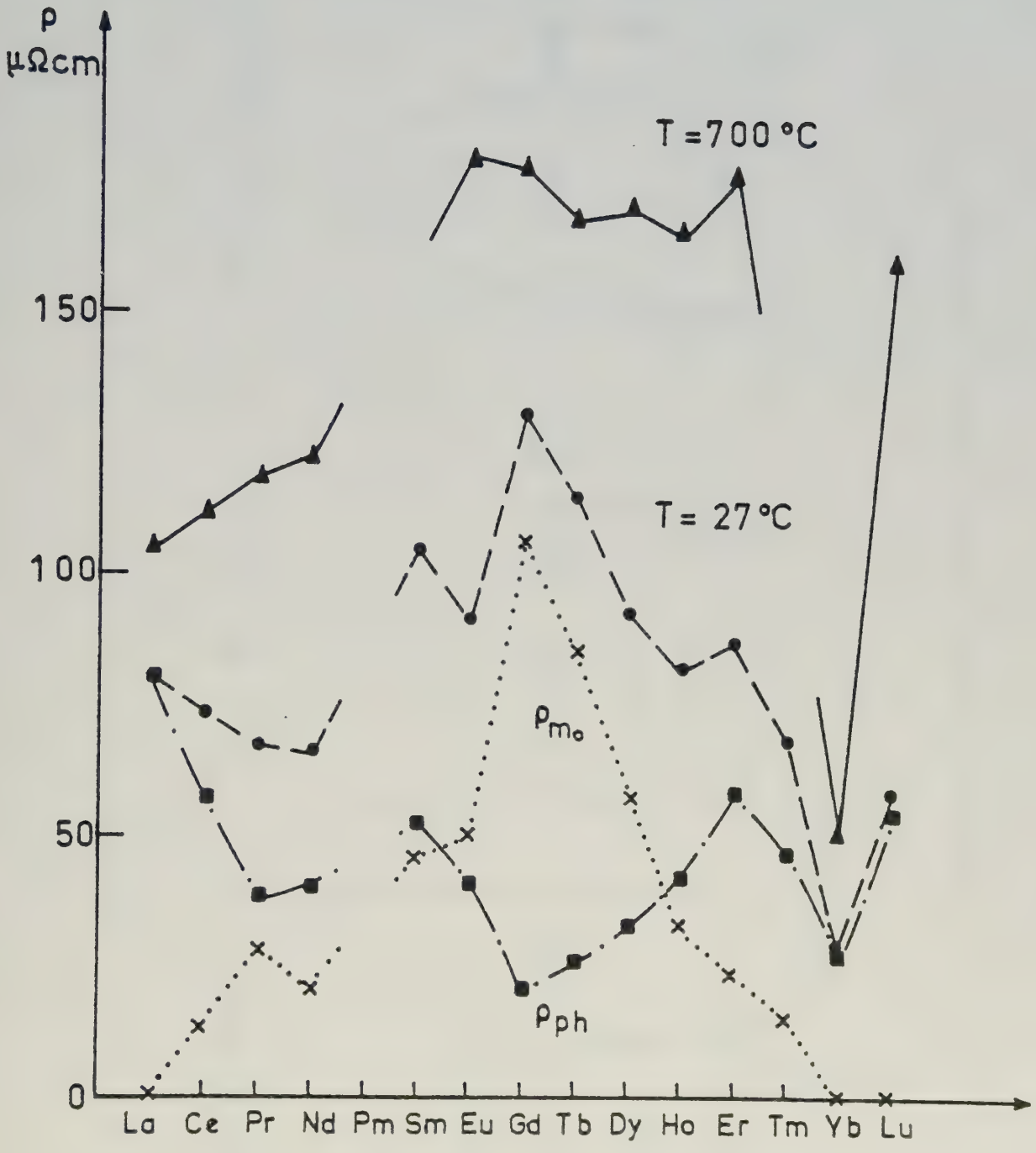


Fig. I.6 Résistivité électrique des lanthanides.

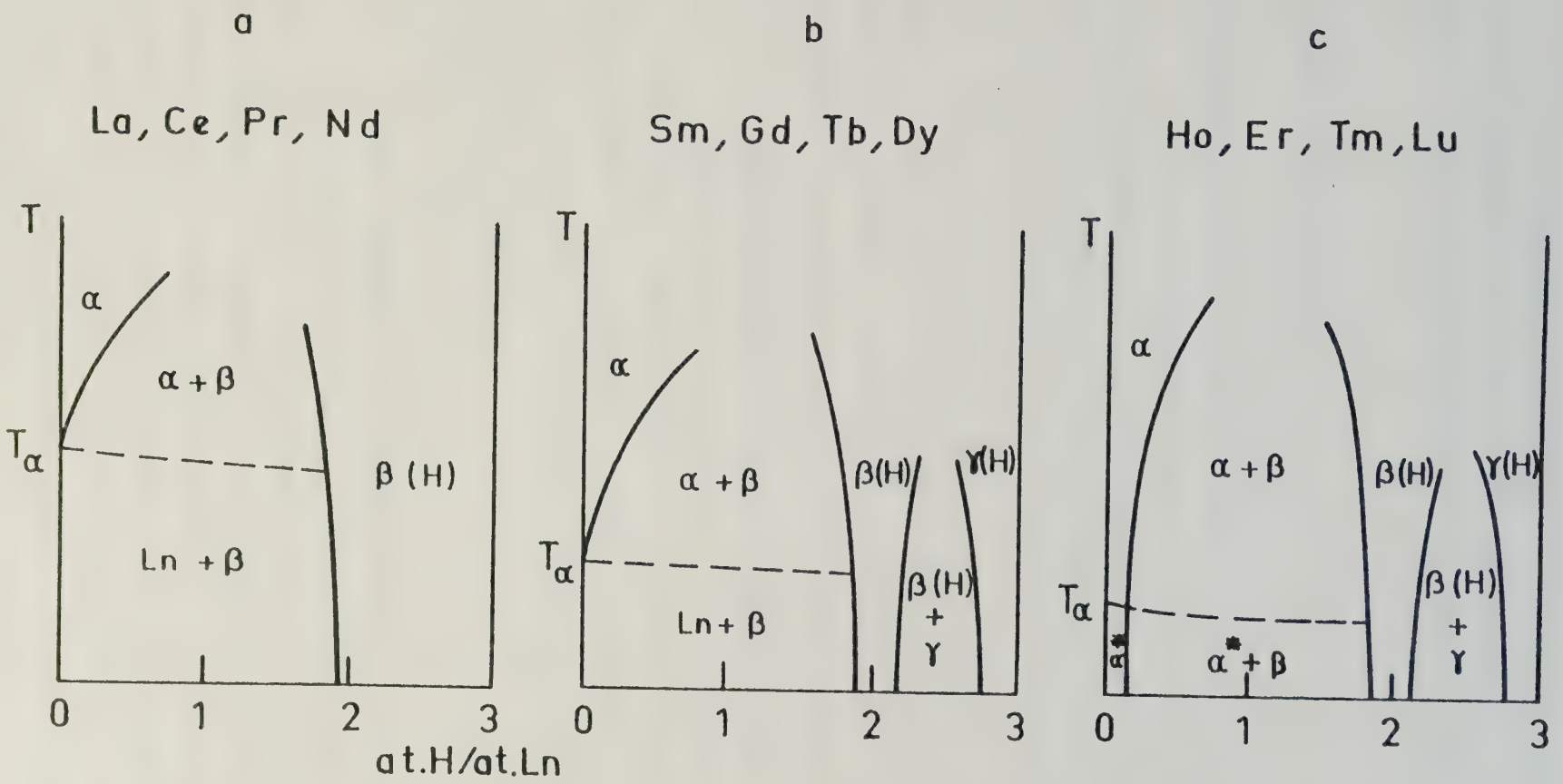


Fig. I.7 Diagrammes de phase des systèmes lanthanide -hydrogène.

5. Domaine d'existence de la phase γ seule.

Les changements de phase sont déterminés expérimentalement en étudiant la variation de la résistivité en fonction de la concentration (fig.I.8 d'après [35]) ou bien les paramètres cristallins (fig. I.9 d'après [36]).

II. LES SOLUTIONS SOLIDES

1. La phase α des hautes températures

Tous les lanthanides trivalents forment avec H ou D, dans certaines limites de température et de concentration, une phase unique α . Les réactions sont exothermiques [37] et les chaleurs de formation décroissent avec la teneur en hydrogène aussi bien qu'avec le numéro atomique de l'élément (fig. I.10 d'après [37]).

Les premières limites fournies par MULFORD et HOLLEY [27] sont imprécises du fait des faibles pressions d'équilibre (inférieures à 10^{-6} Torr à 500°C). Les études de résistivité faites par DAOU et al.[29-31] apportent un ensemble d'informations que l'on peut résumer comme suit :

a. La concentration limite de la phase α (C_{α}^{L})

La solubilité limite en phase α , C_{α}^{L} , augmente avec la température d'une part et le numéro atomique de l'élément (fig. I.11.). Comme elle reflète l'aptitude du lanthanide à subir l'insertion d'atomes légers sans qu'il en résulte une modification profonde de sa structure cristalline ou électronique elle est de ce fait reliée à l'énergie de cohésion des lanthanides et l'expérience montre en effet qu'elle est proportionnelle à la température de fusion T_F.

b. La température limite de la phase α (T_{α})

Considérons un diagramme de phase de Ln-H (Fig. 7 a et b). Soit un état initial où tout l'hydrogène est en phase α (haute température). Si nous abaissons la température on voit qu'à partir d'une certaine température une partie de l'hydrogène passe en phase β et ceci en pourcentage d'autant plus fort que la température s'abaisse. On appelle température limite de la phase α (T_{α}), pour une concentration donnée, la température à laquelle la phase α disparait complètement. T_{α} décroit lorsque Z augmente. Les quatre derniers éléments de la série n'admettent pas de température T_{α} car ils retiennnent l'hydrogène à basses températures (variété phase α^{*}).

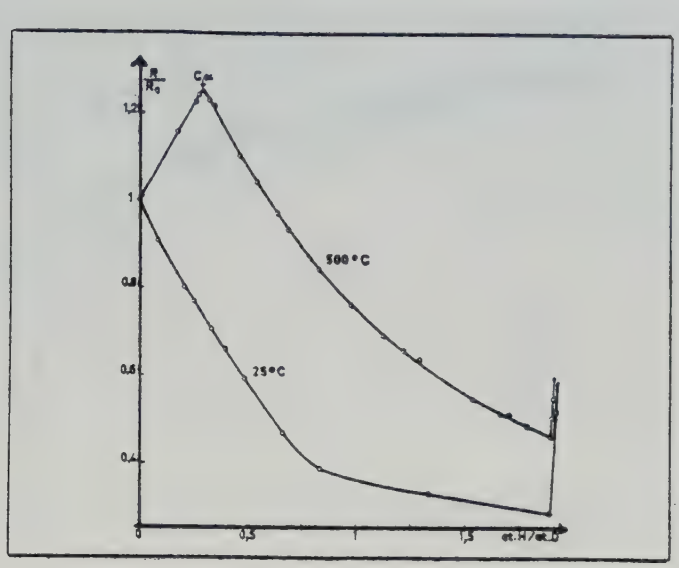


Fig. I.8 Isothermes résistance-composition du système Dy-H (35).

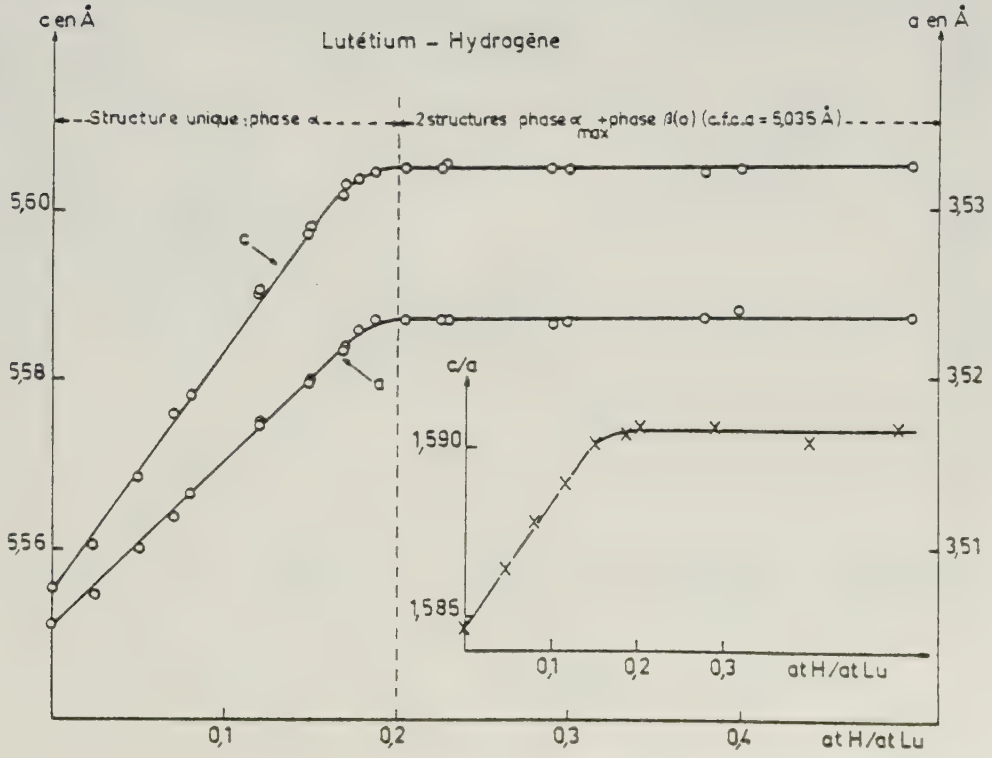


Fig. I.9 Isothermes paramètres cristallins-composition à 25°C du système Lu-H (36).

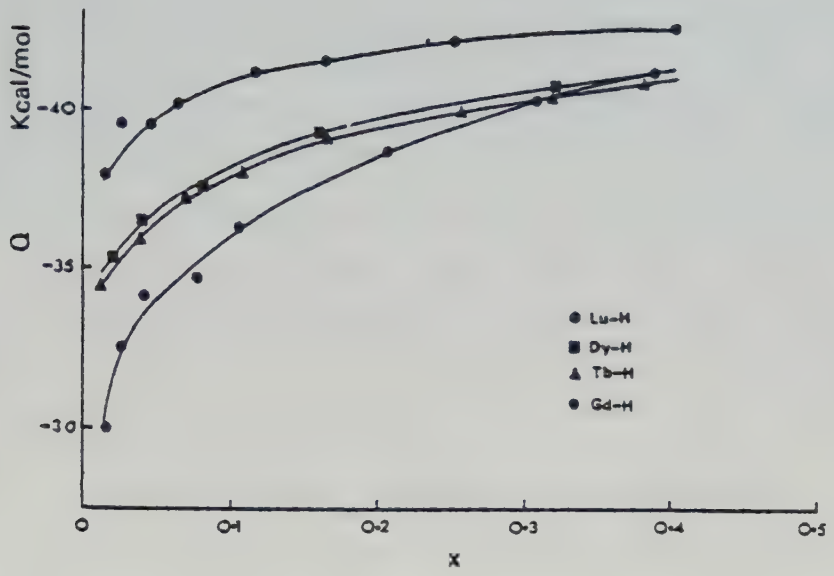


Fig. I.10 Chaleur de formation de solutions solides Ln-H en fonction de la concentration en hydrogène[37].

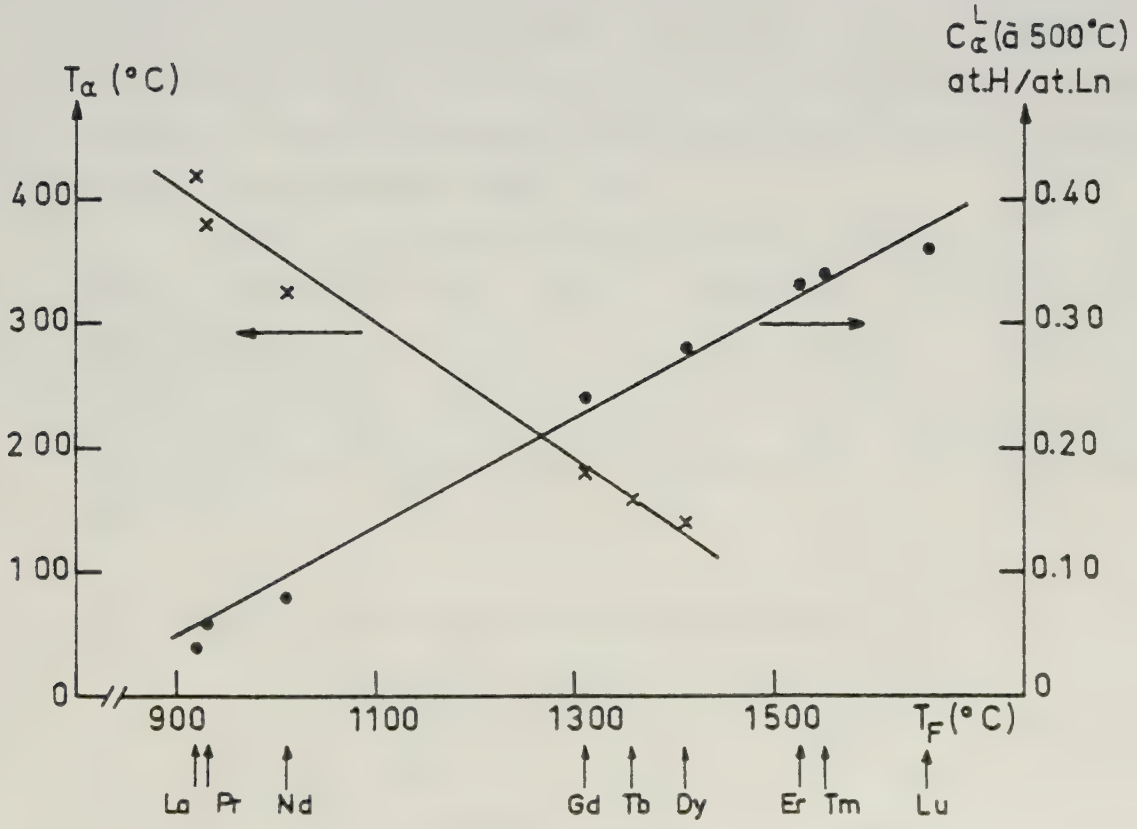


Fig. I.11 Variation de la concentration limite C_α^L et de la température limite T_α en fonction de la température de fusion d'après DAOU et al.

	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Lu
C_{α} (500°C) at.H/at.Ln	0.04	0.06	0.06	0.08	0.24		0.28	0.33	0.34	0.36
T_{α} °C	420	380	380	325	180	160	140			
T_f °C (2)	920	798	931	1010	1311	1357	1409	1525	1550	1656

c. L'accroissement spécifique de résistivité

Dans tous les métaux, la présence de la phase α se manifeste par un accroissement de la résistivité proportionnel à la concentration en hydrogène. Dans les lanthanides cet accroissement est de l'ordre de 125 $\mu\Omega$ cm par at.H/at.Ln (légèrement supérieur dans le cas du deutérium).

Les résultats obtenus aux rayons X montrent que les caractéristiques cristallines sont conservées lors de l'insertion des atomes d'hydrogène en phase α : la maille, légèrement dilatée, reste hexagonale compacte comme pour le métal. Les paramètres réticulaires, a et c, augmentent linéairement avec la teneur en hydrogène jusqu'à la saturation ce qui est en accord avec la position interstitielle des atomes H et leur distribution statistique dans la matrice métallique.

Dans le cas particulier des solutions Lu-H (ou D) [36] l'expansion liée à l'augmentation de la teneur en hydrogène à haute température (500°C) est presque isotrope : le rapport c/a varie très peu ; le rapport des coefficients d'expansion linéaire est voisin de 1. Cette isotropie dans les propriétés est à rapprocher de la localisation des atomes légers en site tétraédrique (les quatre sommets du tétraédre sont équidistants du centre) (fig.I.12).

2. La phase α des basses températures (appelée α^*)

Pour les derniers éléments de la série la phase α subsiste jusqu'à la température ambiante sous une forme légèrement différente (fig.I.6c). C'est le cas du lutétium [41-42] ainsi que de ses voisins le thulium et l'erbium [34-43]. Les récentes études cristallographiques [44] sur les systèmes Tb-H, Dy-H et Ho-H (ou D) montrent que l'holmium retient aussi l'hydrogène en solution à la température ambiante. La concentration limite

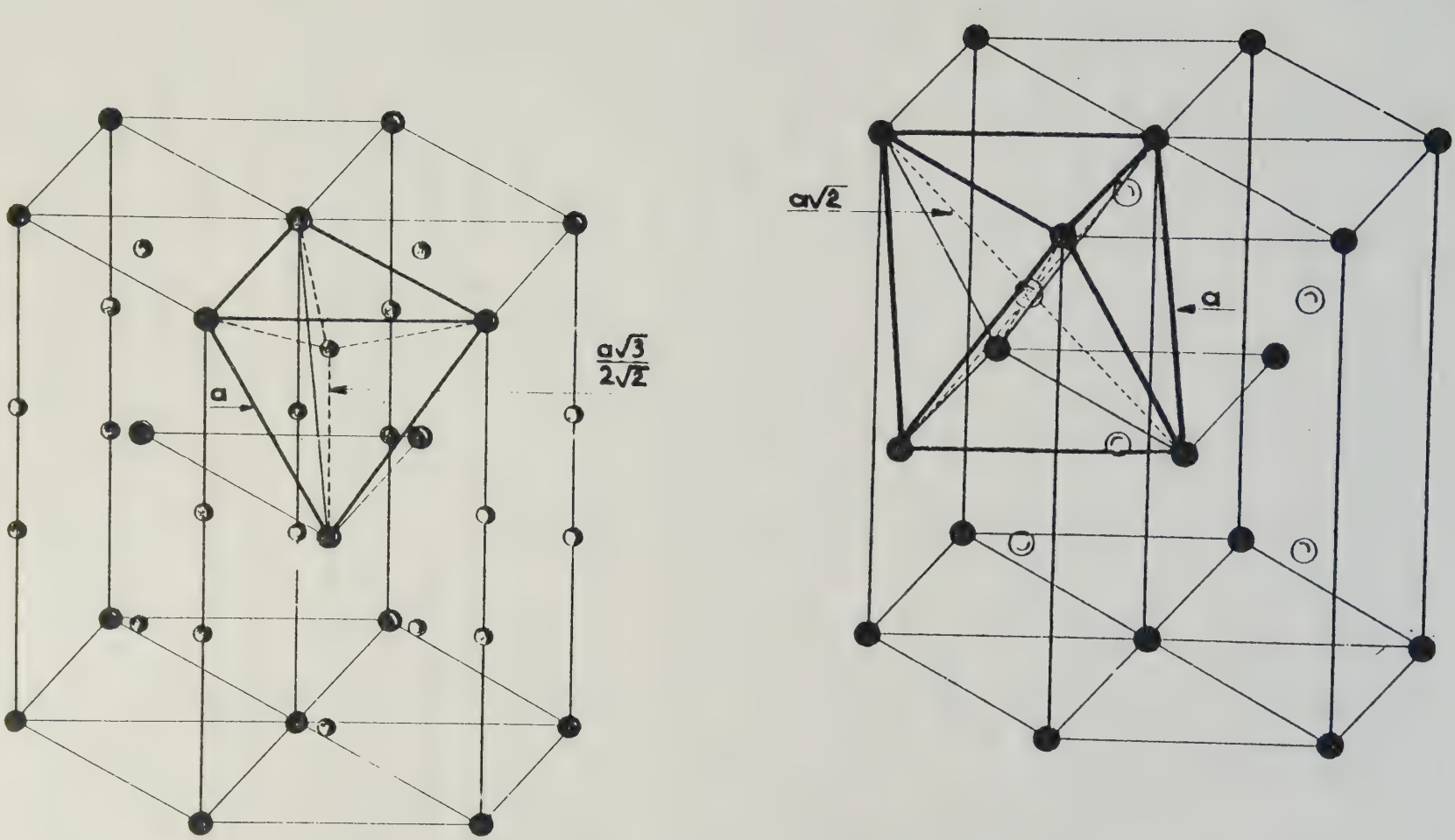


Fig. I.12 Sites interstitiels. A : sites tétraédriques ; B : sites octaédriques.

de la phase α^* , $C^L_{\alpha^*}$, augmente avec le numéro atomique comme on peut le voir sur le tableau ci-dessous :

	références	Er	Tm	Lu
$C^L_{\alpha^*}$ (% at.H./at.Ln)	(43)	3.2	11.0	21
	(45)	3.6	7.7	20.6

Par ailleurs, contrairement à la phase α , $C^L_{\alpha^*}$ est pratiquement indépendante de la température caractérisant ainsi un équilibre métastable. La variété α^* ne se manifeste qu'en dessous d'une température T_{α^*} caractéristique de chaque élément, celle-ci augmente avec le numéro atomique de l'élément [34] (Er : 110°C ; Tm : 120°C ; Lu : 170°C).

L'accroissement de résistivité dû à l'hydrogène en solution dans le lutétium, $\int_H$, est environ le double de celui correspondant à la phase α [46]. Il ne dépend pas linéairement de la concentration comme pour la phase α des hautes températures ; sa valeur par % at.H diminue quand la concentration C_{α^*} augmente suivant une loi parabolique. Des résultats semblables sont obtenus avec le thulium et l'erbium.

L'étude par R.M.N. d'un échantillon Lu-$H_{0.17}$ [38] dans l'intervalle de température - 180 à 150°C a montré que :

a. la valeur moyenne du second moment expérimental entre - 100 et - 8°C est 0.84 ± 0.11 gauss^2. Par ailleurs avec un calcul utilisant la méthode de VAN VLECK [39] et dans l'hypothèse d'une distribution statistique d'atomes d'hydrogène dans les interstices octaédriques, on obtient une valeur de 0.906 gauss^2 compatible avec la valeur expérimentale.

b. pour des températures inférieures à - 100°C, c'est-à-dire dans la zone de l'anomalie de résistivité, on constate une réduction de la largeur de raie de l'ordre de 10 %.

Les rayons X montrent que la maille reste hexagonale lors de l'insertion des atomes H en phase α^*. Elle se dilate légèrement mais moins qu'en phase α . Les paramètres réticulaires, c et a, croissent linéairement avec la concentration en H cependant que le rapport c/a croit aussi fortement [34]. L'expansion thermique est plus anisotrope en phase α^* ce qui semble correspondre à la localisation des atomes H en sites octaédriques (fig. I.12).

En résumé, les deux variétés de la phase α sont des solutions solides où les atomes légers (H ou D) sont distribués statistiquement dans des positions interstitielles du réseau métallique. La maille garde la structure hexagonale du métal tout en se dilatant proportionnellement à la concentration en hydrogène jusqu'à la limite de saturation. Elles se différencient principalement sur les points suivants :

- on n'observe pas de transition $\alpha^* \rightarrow \beta$.
- le terme de résistivité additionnelle, qui est environ le double en phase α^*.
- l'anisotropie de l'expansion du réseau, plus forte en phase α^* .
- les propriétés élastiques.

Les principaux résultats expérimentaux semblent indiquer un changement de localisation interstitielle des atomes d'hydrogène entre les sites tétraédriques du réseau aux températures élevées et les sites octaédriques à basses températures [47]. Mais dernièrement une étude par canalisation [40] des solutions Lu D_x, à différentes concentrations, obtenues par implantation ou par diffusion thermique a montré que les atomes D sont localisés en sites tétraédriques dans l'intervalle 4-400 K, ce qui semble être le cas des autres métaux hexagonaux.

III. HYDRURES DES TERRES RARES

Les métaux de terres rares forment avec l'hydrogène en quantité assez importante des hydrures. Dans une certaine mesure ces composés présentent, comme la plupart des hydrures de transition, la caractéristique d'être non stoechiométriques. Les phases formées existent dans de larges domaines (fig. I.13). Les composés proches de la composition idéale LnH_2 sont appelés dihydrures, de même que ceux de composition voisine de LnH_3 sont des trihydrures.

1. Phase β

Tous les lanthanides forment avec l'hydrogène des dihydrures avec une teneur de $(2-\varepsilon)$ at.H/at.Ln où ε varie entre 0.01 et 0.20 [49]. Ces composés présentent toutes les caractéristiques d'une combinaison chimique [48] et leur formation est fortement exothermique [27] [37]. Les cha-

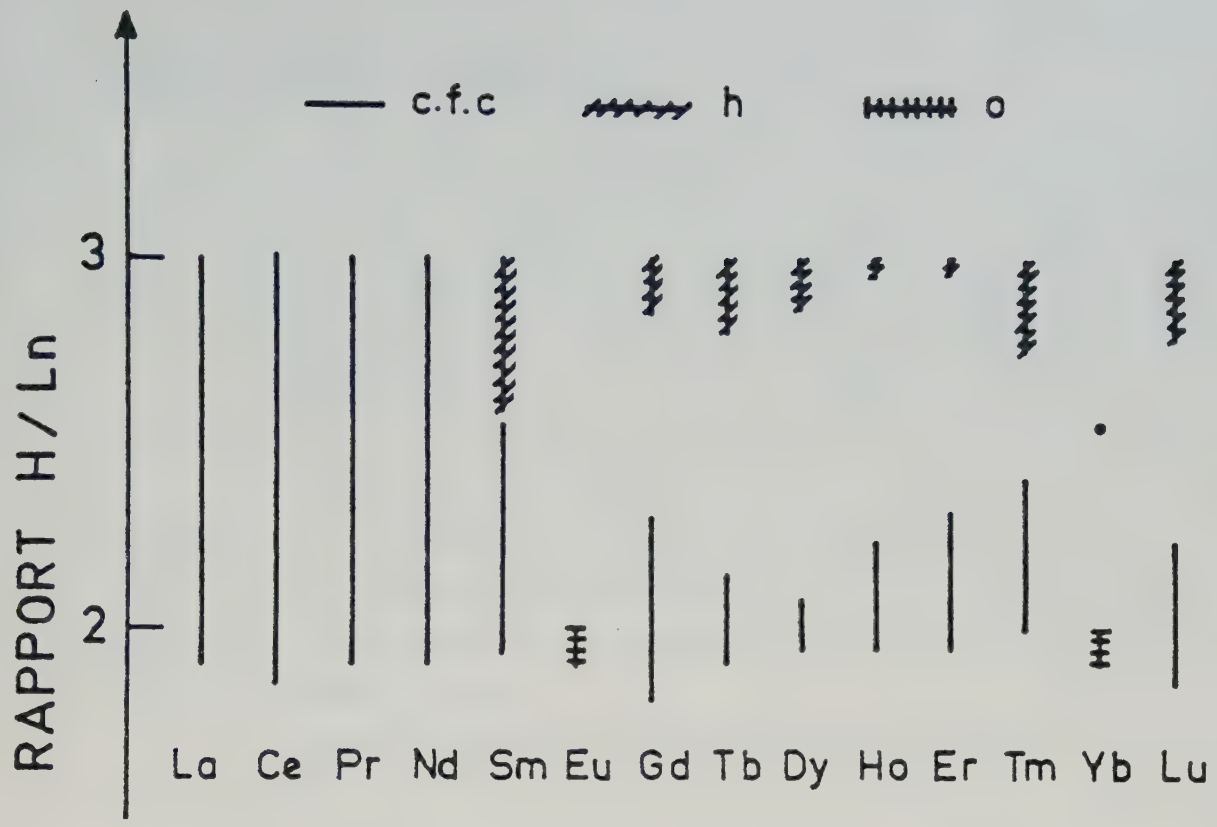


Fig. I.13 Domaines d'homogéinité des phases observées pour les hydrures des lanthanides.

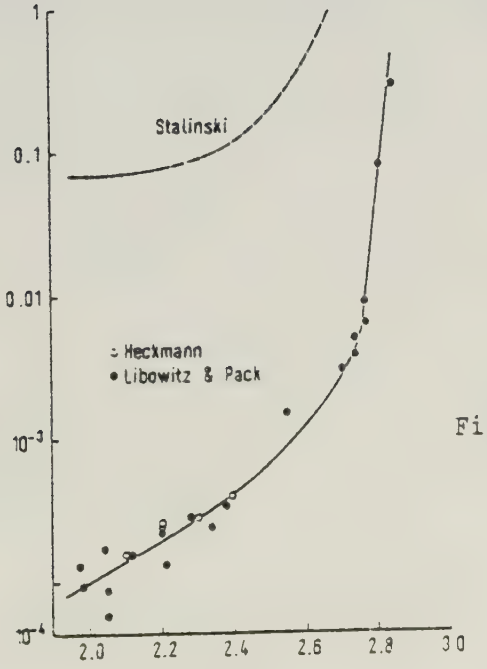


Fig. I.14 Résistivité de l'hydrure de cérium en fonction de la concentration en hydrogène (49).

leurs de formation diffèrent peu :

	La	Ce	Pv	Nd	Gd	Tb	Dy	Lu
$Q_{Kcal/mol.H_2}$	49.7	33.9	47.8	44.8	48.87	50.02	50.02	48.19
références				(27)				(37)

Les dihydrures des lanthanides trivalents ont tous une structure de type fluorine [28][33] : le sous-réseau métallique est c.f.c. avec les atomes H placés dans des sites tétraédriques. EuH_2 et YbH_2 sont orthorhombiques alors qu'on a pu mettre en évidence un composé $YbH_{2.55}$ [50] cubique avec des pressions élevées.

Le volume atomique du dihydrure est plus important que celui du métal correspondant : il est de l'ordre de 20 % supérieur pour le début de la série puis décroit jusqu'à environ 10 % pour le lutétium. L'expansion thermique du réseau peut être représentée par une loi parabolique du type $a + bT + cT^2$. On constate une déviation positive vers les hautes températures qui est dûe à la présence des défauts ponctuels ayant pour origine l'agitation thermique permettant la mesure de l'énergie de formation de ces défauts, E_f [52]. Ces résultats corroborent ceux obtenues antérieurement par des mesures de résistivité [51] :

	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Dy	Er	Lu
E_f (eV)	0.23	0.35	0.30	0.38	0.48	0.54	0.59	0.67

Au-delà de la composition stoechiométrique les atomes d'hydrogène se placent dans les interstices octaédriques. Des études aux rayons X [33] et par diffraction neutronique [28][56] montrent que l'insertion de l'hydrogène entre LH_2 et LH_3 (où L = La, Ce, Pr, Nd) n'entraîne aucune modification structurale.

Les dihydrures sont meilleurs conducteurs que les métaux purs correspondants par un facteur variant entre 2 (pour le cérium) et 6 (pour le lutétium) [51][54]. Par ailleurs la conductibilité électrique est essentiellement de caractère électronique. Vers les hautes concentrations (environ 2.7 at.H/at.Ln) les dihydrures des terres rares légères ont un comportement

de semi-conducteur [30][49] (fig.I.14 d'après (49)).

Le moment magnétique du dihydrure varie fort peu par rapport à celui du métal dont il dérive indiquant que le nombre des électrons 4f demeure pratiquement le même [53]. D'autre part les transitions magnétiques des dihydrures sont fortement déplacées vers les basses températures par rapport à celles de métaux[55]. Cet affaiblissement des interactions de spin résulte de la diminution du couplage entre les ions et les électrons. On l'attribue au dépeuplement de la bande de conduction et à la dilatation du réseau.

2. Phase γ

A l'inverse des premiers éléments de la série, les lanthanides lourds trivalents ainsi que le samarium et l'yttrium présentent une transition de phase vers les fortes concentrations. La nouvelle phase γ a une structure hexagonale compacte [33] (fig.I.13).

En résumé, les hydrures des lanthanides trivalents peuvent être classées en deux catégories :

- de La à Nd avec une structure de type fluorine jusqu'à la composition LnH_3
- de Sm à Lu de même structure fluorine au voisinage de LnH_2 mais avec une transition $\beta \rightarrow \gamma$ vers les fortes concentrations.

Dans ces composés la concentration en hydrogène est l'une des plus élevées que l'on puisse atteindre montrant la remarquable affinité des lanthanides pour l'hydrogène.

C H A P I T R E I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. LES ECHANTILLONS

I. PURETE DU METAL

Le lutétium métal est fourni par "Rare Earth Products" sous forme de feuille de dimensions 40 x 30 x 0.05 mm environ. La pureté initiale du métal indiquée par le fabricant est meilleure que 99.9 % avec comme principales impuretés métalliques décélables :

terres rares	autres métaux
Yttrium 5 p.p.m Erbium 5 p.p.m	Argent 20 p.p.m. Manganèse 10 p.p.m. Calcium 10 p.p.m. Aluminium 50 p.p.m.
p.p.m. : partie par million en poids	

Les impuretés gazeuses comme l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote ne sont pas dosées. Or on connait l'aptitude des terres rares à fixer ces impuretés volatiles même à température ambiante[57]. Les deux dernières impuretés forment, dans les conditions de nos expériences, des composés stables, oxydes ou nitrures, généralement en surface et ne présentent par conséquent pas d'inconvénient. Par contre la présence de l'hydrogène est gênante dans le cas du lutétium du fait qu'il s'y trouve en solution

(phase α) affectant ainsi les propriétés du métal en particulier les paramètres cristallins et la résistivité. On doit donc procéder à un traitement thermique préliminaire afin d'éliminer l'hydrogène résiduel contenu dans le métal livré. L'opération consiste à effectuer un recuit d'une dizaine d'heures sous un vide meilleur que 10^{-6} Torr à une température légèrement supérieure à 1000°C. En outre les contraintes inter-granulaires ainsi que les orientations préférentielles des grains sont aussi en partie supprimées permettant une hydruration plus régulière et plus homogène des échantillons. On constate que la feuille de lutétium est devenue moins rigide à la fin de ce recuit.

On vérifie la pureté du métal après ce traitement thermique en mesurant le rapport des résistivités à la température ambiante et à l'hélium liquide :

$$RR = \frac{\rho_{300\ K}}{\rho_{4.2\ K}}$$

on trouve RR de l'ordre de 28 et sachant que $\rho_{300\ K}$ vaut environ 57 $\mu\Omega$cm on en déduit :

$$\rho_{4.2\ K} \sim 2\ \mu\Omega\text{cm}$$

En estimant la valeur moyenne de la résistivité par atome d'impureté égale à 5.10^{-3} Ω cm on trouve un taux d'impuretés global de 4.10^{-4} ce qui est conforme à l'analyse fournie par le fabricant. Par ailleurs, afin de ne pas aggraver la contamination, on conserve les feuilles métalliques sous vide, de l'ordre de 10^{-3} Torr, dans un dessicateur.

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

1. Caractéristiques des échantillons

Dans la feuille métallique ayant subi le traitement ci-dessus on découpe les échantillons en forme de ruban d'environ 35 mm de long et 1 mm de large. La détermination de ces dimensions est effectuée à partir des agrandissements photographiques des échantillons. On effectue un polissage mécanique fin dans le but d'obtenir une surface propre permettant une absorption de l'hydrogène plus aisée. Les poids sont obtenus par double pesée à l'aide d'une balance donnant une précision relative de l'ordre de 10^{-3}.

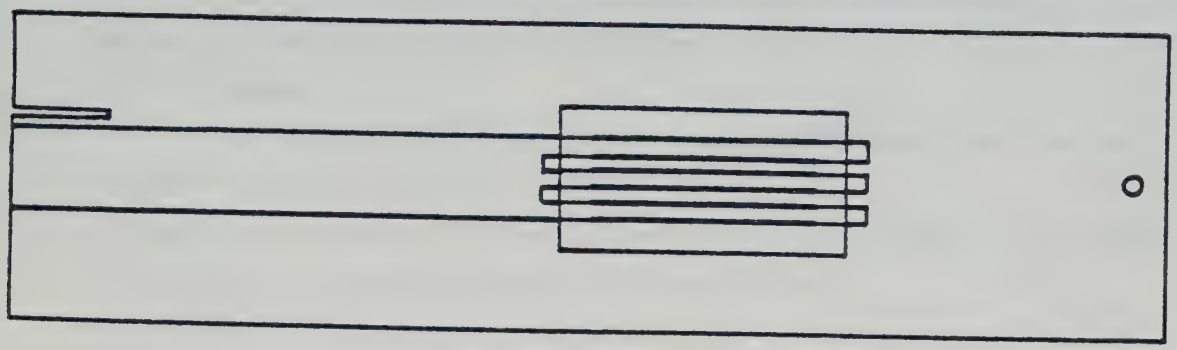
Les épaisseurs sont calculées à partir du poids, de la longueur et de la largeur de l'échantillon sachant que la densité du lutétium est 9.481 g/cm^3 (11). Les mesures effectuées au micromètre confirment les valeurs calculées. Les caractéristiques des sept échantillons choisis sont groupées dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Poids mg	Longueur mm	Largeur mm	Epaisseur μ
1	17.83	35	1	51
2	21.63	35.6	1.13	54
2 bis	21.20	35.4	1.25	48
3	18.80	35.6	0.94	57
3 bis	18.92	35.5	1.07	53
4	17.35	35.4	0.98	50
4 bis	15.42	35.3	0.85	55

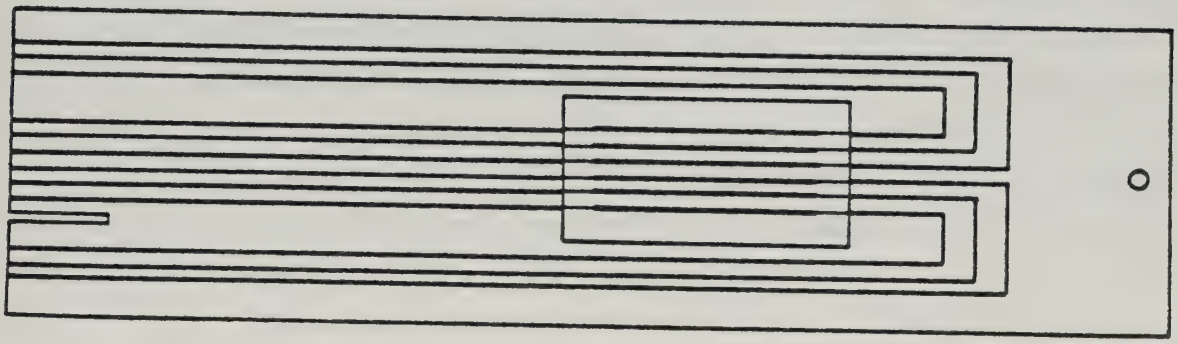
2. Les contacts électriques

La fixation des fils de connexion sur l'échantillon doit tenir compte de la fragilité de celui-ci après hydruration (ou deutération). Pour une concentration supérieure à 0.2 at.H/at.Lu il y a formation de l'hydrure et l'échantillon devient si fragile qu'il est nécessaire de fixer les fils de connexion avant hydruration. En-dessous de 0.2 at.H/at.Lu, c'est à dire en phase α, on peut souder après hydruration.

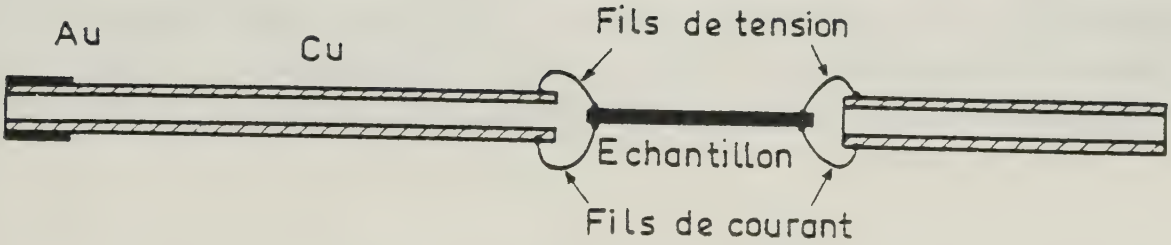
La méthode utilisée pour mesurer les résistivités électriques des échantillons est la méthode des 4 points qui nécessite la fixation de quatre fils de connexion sur chaque échantillon : deux pour l'amenée de courant et deux pour la mesure de tension. Des fils en platine sont utilisés car ils ont l'avantage de ne pas fixer l'hydrogène. En outre le platine ne se fragilise pas au cours de l'hydruration et se soude bien au lutétium. Les soudures sont électriques et se font de telle façon que les fils de courant se trouvent aux extrémités d'une face de l'échantillon et les fils de tension aux extrémités de l'autre face (fig.II.1).



A: COURANT



B : TENSION



VUE de PROFIL

Fig.II.1 Les porte-échantillons.

3. Hydruration des échantillons

Pour hydrurer un échantillon jusqu'à la concentration souhaitée on met en contact direct une quantité contrôlée d'hydrogène avec l'échantillon porté à une température de l'ordre de 550°C pour faciliter la diffusion de l'hydrogène.

Le bâti, utilisé pour faire cette expérience, est composé principalement de trois parties :

- l'enceinte contenant l'échantillon munie d'un système de chauffage.
- un système de pompage primaire et secondaire.
- un système de mesure de pression.

On place d'abord l'échantillon muni de ses fils de connexion dans un tube en quartz propre servant d'enceinte. Le tube est ensuite branché sur une canalisation du bâti en verre à l'aide d'un rodage à graisse. On effectue alors un pompage secondaire afin d'obtenir un bon vide (inférieur à 10^{-6} Torr) pour éviter toute contamination du métal. Une jauge à ionisation contrôle le vide durant toute l'opération. Un four cylindrique entourant l'enceinte permet de porter celle-ci à la température désirée. Un thercouple en chromel-alumel, maintenu au contact de la paroi du tube au niveau de l'échantillon, donne la température de l'enceinte par affichage numérique. La température peut être stabilisée à $\pm$ 10°C près.

L'hydrogène préalablement purifié par passage à travers un alliage palladium-argent est introduit dans un récipient étalonné V avant d'être mis en contact avec l'échantillon. La pression dans ce récipient est mesurée à l'aide d'un capteur à capacitances, transformant l'effet de la pression sur une membrane en un signal électrique proportionnel, celui-ci est transmis après amplification à son tour à un multimètre à affichage numérique. La précision est de l'ordre de 10^{-3}. Ainsi on connait la quantité d'hydrogène introduite initialement grâce à la loi de Mariotte-Gay Lussac :

$$n_H^i = V.\, p_i/RT$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température en degré K.

On introduit l'hydrogène dans l'enceinte contenant l'échantillon en ouvrant le robinet séparant l'enceinte du récipient de volume V. A la fin de la réaction la pression est p_f mais celle-ci correspond à un volume englobant le volume V et le volume de l'enceinte V_e. Finalement la quantité d'hydrogène réellement absorbée par l'échantillon est :

$$n_H = n_H^i - n_H^f = \frac{V}{RT} \cdot \left[p_i - \left(\frac{V + V_e}{V} \right) p_f \right]$$

or la concentration en hydrogène dans l'échantillon s'écrit :

$$c = n_H/n_{Lu}$$

avec

$$n_{Lu} = M/M_a$$

où M est le poids de l'échantillon et M_a la masse atomique du lutétium. Soit finalement :

$$c = \frac{V.\ M_a}{R.T.M} \cdot \left[p_i - \left(\frac{V + V_e}{V}\right) p_f \right]$$

En général on s'arrange pour que p_f soit négligeable en effectuant un calcul préalable qui permet d'introduire la quantité d'hydrogène nécessaire. Pour celà on calcule p_i correspondant à la concentration voulue par la formule :

$$c \sim \frac{\bar{p}_i \cdot V}{RT} \cdot \frac{M_a}{M}$$

puis on introduit l'hydrogène jusqu'à une pression p_o légèrement supérieure à p_i. On a déterminé ainsi les concentrations des différents échantillons (tabl.II.1) où p_i' est la pression initiale lorsque le volume V communique avec l'enceinte. On peut obtenir ainsi directement le rapport $\frac{V + V_e}{V}$ $(= \frac{p_i}{p_i'})$.

Les différentes sources d'erreurs lors de l'évaluation de la concentration d'un échantillon sont :

- la mesure du poids ($\sim 10^{-3}$)
- la mesure de la pression ($\sim 10^{-3}$)
- la quantité d'hydrogène absorbée réellement ($\frac{\Delta p_i}{p_i} \leq 10^{-2}$)
- la variation de la température ambiante qui intervient sur le volume V étalonné à une certaine température (23°C).

En définitive on peut estimer l'erreur relative sur la concentration de l'ordre de 10^{-2}.

4. Les porte-échantillons (fig.II.1)

Chaque porte-échantillons est un circuit imprimé double face VEROBOARD (ref. 0937941) dans lequel on a taillé une fenêtre où seront pla-

Echantillon	T amb (°C)	concentration visée	p_i (mm Hg)	p_o (mm Hg)	p_i' (mm Hg)	p_f (mm Hg)	$\Delta p_i / p_i$	concentration réelle
2	22	2 % H	0.78	0.814	$\simeq$ 0.28	0.015	$\simeq 0$	2.0 % H
2 bis	24	2 % D	0.76	0.783	$\simeq$ 0.30	0.005	$\simeq 10^{-2}$	2.0 % D
3	22	6 % H	2.02	2.035	$\simeq$ 0.81	0.006	$\simeq 10^{-3}$	6.0 % H
3 bis	23.5	6 % D	2.03	2.048	$\simeq$ 0.78	0.004	$\simeq 5.10^{-3}$	6.0 % D
4	23.5	20 % H	6.22	6.241	$\simeq$ 2.3	0.002	$\simeq 2.10^{-3}$	20.0 % H
4 bis	24	20 % D	5.53	5.539	$\simeq$ 2.2	0.013	$\simeq 4.10^{-3}$	20.0 % D

TABLEAU II.1

cés les échantillons avec les caractéristiques électriques et mécaniques suivantes :

- plaque en fibre de verre d'épaisseur 1.57 mm
- placage cuivre (épaisseur 70 μ) sur les deux faces avec un pas de 2.54 mm
- contact en or (épaisseur 5 μ)

Les échantillons sont placés dans la fenêtre du porte-échantillons et soudés en série à l'étain par l'intermédiaire de leurs fils de connexion de sorte qu'un même courant de mesure passe dans tous les échantillons. Par ailleurs on a séparé les fils d'amenée de courant (face inférieure) des fils de mesure de tension (face supérieure) pour limiter les phénomènes de capacité et d'induction dans les mesures en courant alternatif. Six échantillons peuvent être fixés sur la plaque supérieure tandis que trois autres peuvent l'être sur la plaque inférieure où se trouve la sonde (résistance de platine). Celle-ci, alimentée en courant continu par un deuxième circuit indépendant du premier, donne la température de l'ensemble par affichage numérique. Les deux plaques se raccordent à un connecteur placé à l'arrière de la cavité d'irradiation (fig. II.2 F).

B. APPAREILLAGE ET TECHNIQUE DE MESURE

I. LE CRYOSTAT

Le cryostat avec lequel nous effectuons les expériences utilise l'azote liquide comme fluide cryogénique. En outre la conception du cryostat est telle qu'on peut l'utiliser dans des expériences d'irradiation aux électrons.

Les principales parties constituantes du cryostat sont :

- l'enceinte à échantillons
- le système de refroidissement
- l'enceinte extérieure
- le système de pompage.

1. L'enceinte à échantillons (fig. II.2)

Elle est composée essentiellement d'un four (A) et d'une cavité d'irradiation (B) se trouvant dans le prolongement du four. Le four est un

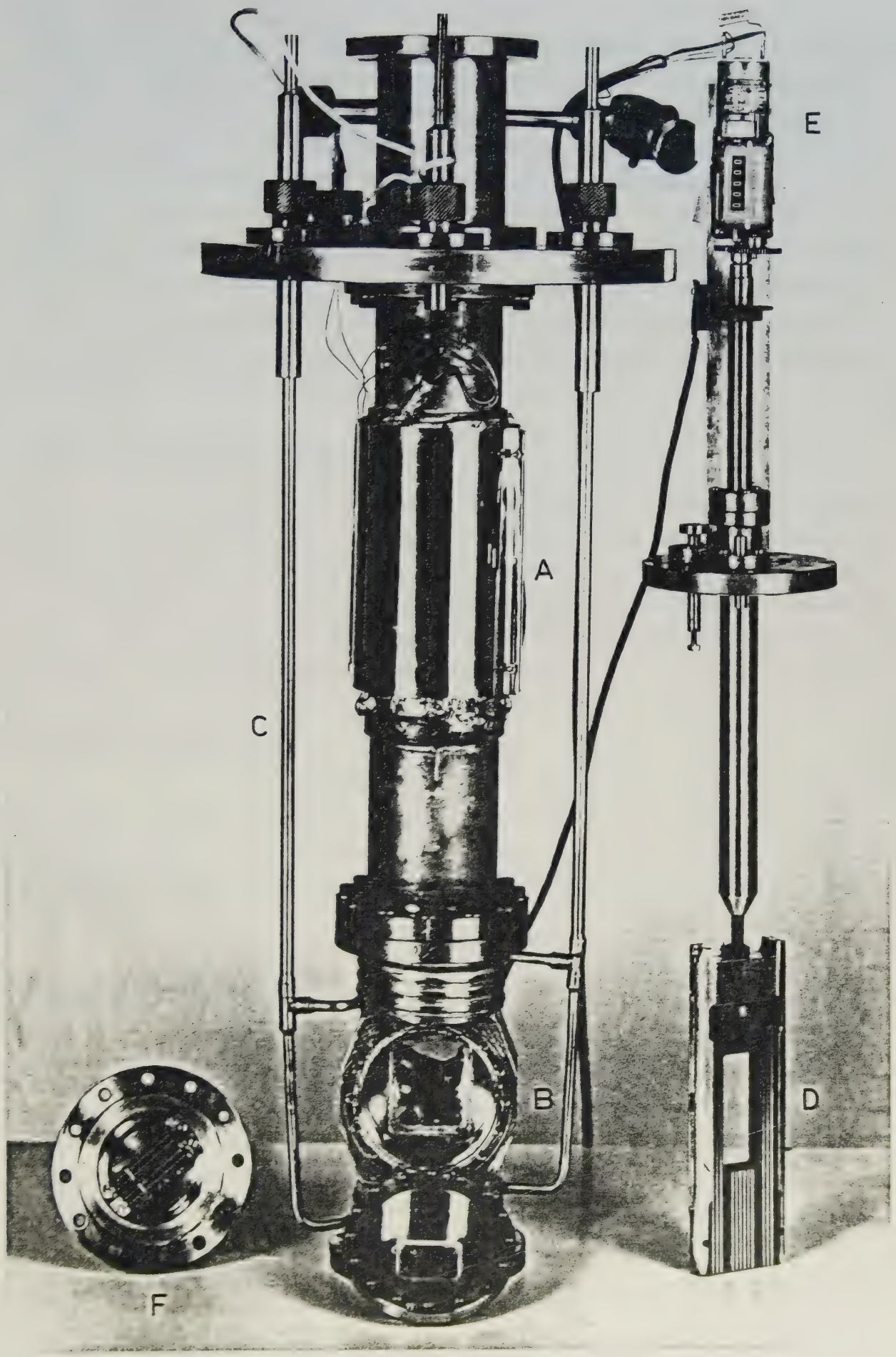


Fig II.2 Le cryostat à azote liquide.

élément cylindrique en cuivre massif muni d'un élément chauffant bobiné sur sa paroi extérieure. La commande de température est obtenue par une sonde de platine fixée sur sa paroi intérieure et reliée à un régulateur qui module l'intensité et la fréquence des impulsions électriques. La cavité est aussi un élément cylindrique en cuivre massif mais de dimensions plus petites et son axe est perpendiculaire à celui du four. La tige, en acier inoxydable, du support (D) se trouve à l'intérieur de l'enceinte. Cette tige est actionnée par un petit moteur équipé d'un compte-tours (E) permettant d'effectuer des va-et-vient entre le four et la cavité. Pour homogéiniser la température à l'intérieur de l'enceinte on effectue d'abord le vide puis on la remplit avec de l'hélium gazeux.

2. Le circuit de refroidissement

L'azote liquide circule dans des serpentins l'un entourant le four et l'autre se trouvant aux extrémités de la cavité. Le four et la cavité ont chacun leur propre circuit de refroidissement qui peuvent être branchés soit en série soit en parallèle compte-tenu de la vitesse de refroidissement qu'on veut obtenir. La régulation du débit est obtenue grâce à un système de trois vannes qu'on règle manuellement.

3. L'enceinte extérieure

C'est un cube creux en aluminium dans lequel nous faisons un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr grâce à un système de pompage primaire et secondaire. Ce vide permet d'isoler l'enceinte à échantillons et les circuits de refroidissement du milieu extérieur évitant ainsi la dissipation thermique.

II. MESURE DE RESISTIVITE

La résistance des échantillons est mesurée par la méthode des 4 points en courant alternatif. Le principe de la mesure est la suivante : on fait passer un courant à travers une résistance étalon placée en série avec l'échantillon. La mesure de la tension aux bornes de la résistance étalon donne la valeur du courant. Il suffit alors de mesurer la tension aux bornes de l'échantillon pour connaître sa résistance. La résistivité s'obtient en multipliant la résistance par un coefficient appelé facteur de forme.

1. Circuit de mesure (fig. II.3)

L'alimentation des échantillons en tension est effectuée par un ensemble comprenant :

- un génératuer B.F. Philips (PM 5107) à faible distorsion permettant d'obtenir un signal pratiquement constant en phase et en amplitude. Il sert aussi comme référence de phase à l'amplificateur lock-in.
- un amplificateur de puissance Hewlett Packard (467 A) de gain variable (1 à 10).

Le courant dans les échantillons peut-être réglé par l'intermédiaire de boîtes à résistances variables (A O I P) placées en série dans le circuit. Il est égal à 5 mA environ. La tension de sortie aux bornes de chaque échantillon est amplifiée par un transformateur de gain 100-1000 qui joue en même temps le rôle d'adaptateur d'impédance afin de minimiser le bruit. Par ailleurs il sert aussi à isoler du circuit mesure la masse correspondante au signal d'entrée.

Le lock-in amplifié (PAR 186 A) a trois principales fonctions :

- il permet d'ajuster la phase du signal avec la référence émise du générateur B.F. (30-35 Hz) ramenant ainsi à une valeur négligeable les effets parasites qui seraient dus au déphasage.
- il donne la valeur moyenne du signal d'entrée grâce à un circuit RC intégrateur prédéterminé manuellement.
- il amplifie le signal d'entrée alternatif en donnant, quelque soit la gamme de sensibilité choisie, un signal de sortie continu de 1 volt pleine échelle qui est mesuré par un voltmètre numérique (HP 3462 A).

Celui-ci est relié par l'intermédiaire de deux modules à un ordinateur TEXAS 980 qui fait l'acquisition et le traitement des données .

La sonde de platine donnant la température de l'ensemble est alimentée en courant continu par un second circuit électrique indépendant du premier.

Le montage électronique comporte actuellement dix voies :

1. valeur du courant de la sonde de platine
2. valeur de la tension de la sonde
3. valeur du courant des échantillons

4 à 10 . valeur des tensions des échantillons

L'ordinateur calcule et affiche la température de l'enceinte de mesure et les résistivités des sept échantillons.

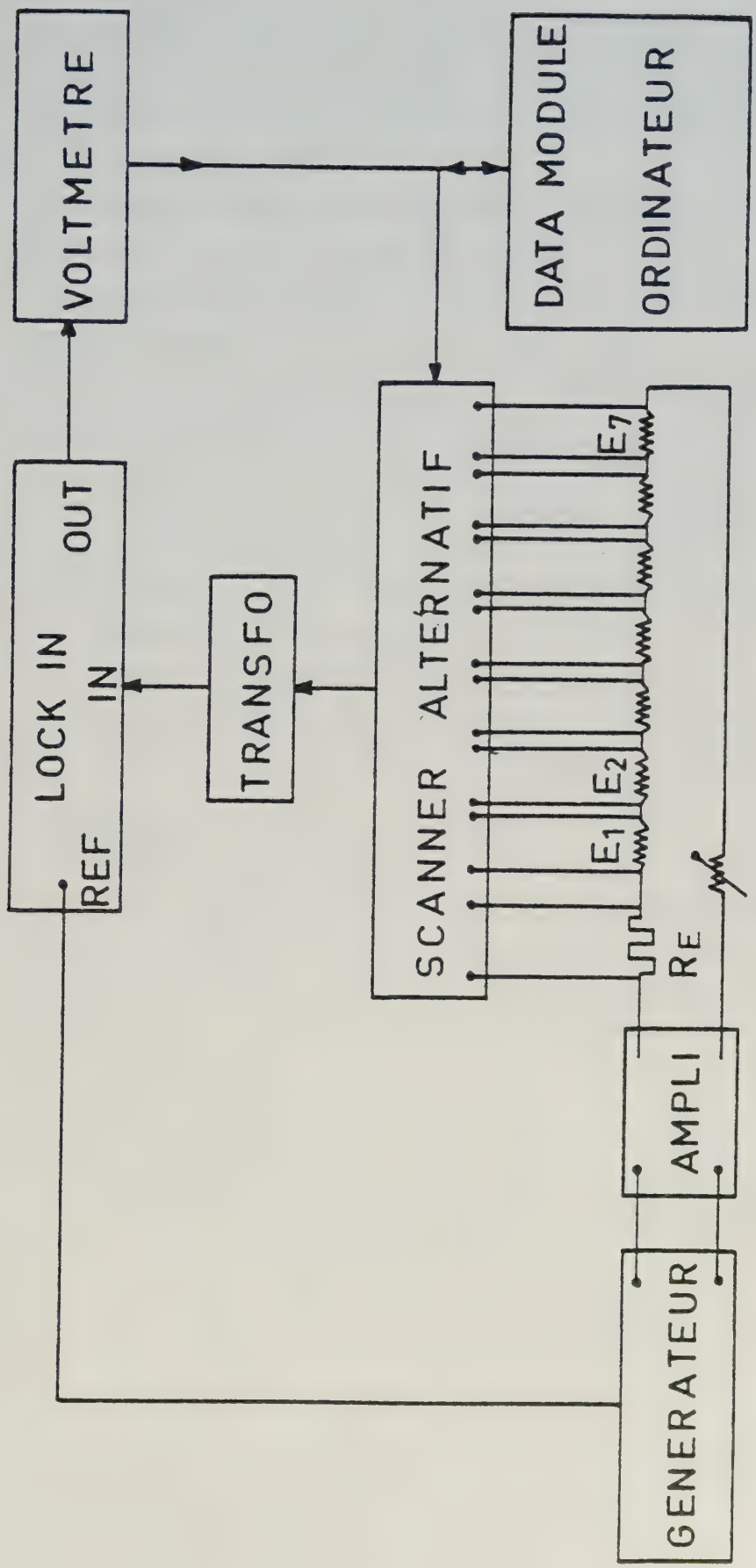


Fig.II.3 Le circuit de mesure

Cette technique de mesure en courant alternatif présente par rapport à celle utilisant le courant continu certains avantages :
- utilisation d'un seul amplificateur lock-in pour la totalité des échantillons mesurés.
- l'élimination automatique des effets thermoélectriques alors qu'il est nécessaire d'inverser le sens du courant en continu.
- une bonne stabilité, d'où une meilleure précision, dans les mesures : les fluctuations sont de l'ordre de quelques 10^{-5}.

Elle présente aussi quelques inconvénients dûs surtout au procédé opératoire pratiqué dans nos expériences.
- l'obtention de la valeur moyenne de la tension par intégration (durée : $\sim$ 5 sec.) entraîne une certaine lenteur de la méthode et un décalage systématique entre la température indiquée et la température réelle à laquelle est effectuée la mesure. Cependant cet écart est faible et par ailleurs on peut effectuer des corrections.
- obligation de séparer le circuit courant des circuits tension.

En définitive, on peut estimer la précision sur les mesures de résistivité en alternatif de l'ordre de quelques 10^{-9} Ω m.

2. Détermination des facteurs de forme

Les échantillons n'ont pas tous les mêmes dimensions, par conséquent on ne peut pas comparer directement les résistances des échantillons. Seules les résistivités sont comparables. On doit donc déterminer les facteurs de forme $A = \ell/s$ (ℓ est la longueur de l'échantillon et s sa section) qu'il faut introduire dans l'ordinateur pour que celui-ci affiche directement les résistivités des échantillons. Dans notre cas, on mesure la résistance de chaque échantillon après stabilisation de la température à T_o = 297 K. On opère de même pour la température T_1 = 255 K. On peut ainsi atteindre la pente des courbes R(T). En dérivant la relation $R = \rho . \ell/s$ on obtient :

$$\frac{dR}{dT} = \frac{\ell}{s} \cdot \frac{d\rho}{dT} \quad \text{soit} \quad A = \frac{\Delta R/\Delta T}{\Delta \rho/\Delta T}$$

car R et ρ sont des fonctions linéaires de T dans cette zone de température. Le rapport $\Delta\rho/\Delta T$ est égal à 0.176 $\mu\Omega$ cm/K d'après les résultats de COLVIN et al. (fig. I. 5 a). Les facteurs de forme des différents échantillons sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Echantillons	1	2	2 bis	3	3 bis	4	4 bis
A	3.82	3.13	3.11	3.33	3.45	3.84	3.39

C H A P I T R E I I I

RESULTATS, ANALYSE ET INTERPRETATION

Rappelons que le but de ce travail est d'étudier en détail une anomalie de résistivité électrique de solutions solides d'hydrogène dans le lutétium, anomalie qui avait été décelée auparavant au laboratoire[2] : DAOU et al. avaient constaté que par rapport au métal, la résistivité électrique ρ (T) de solution Lu-H n'obéit pas à la règle de Matthiessen, tout particulièrement dans le domaine de température 140-200 K.

Dans ce chapitre nous allons décrire d'abord la procédure expérimentale puis les résultats en mettant en évidence leurs particularités par rapport à la règle de Matthiessen. Nous essaierons alors d'analyser ces résultats, qualitativement puis pour en tirer des valeurs quantitatives de paramètres caractéristiques. En dernier lieu, nous tenterons d'interpréter l'ensemble des résultats à l'aide d'un modèle.

A. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Des expériences préliminaires avaient montré que l'anomalie de résistivité détectée auparavant par DAOU et al. pourrait bien dépendre au moins en partie de la vitesse d'évolution de la température mais aucune étude systématique et permettant une approche quantitative n'avait été faite. Nous nous sommes donc fixés pour but de commencer une telle étude, en faisant varier méthodiquement un seul paramètre à la fois : la vitesse d'évolution de la température.

Il est bien connu que lorsqu'un phénomène évolue avec une vitesse fonction de la température il peut être mis en évidence par des mesures lors d'un cyclage thermique : on observe une boucle d'hystérésis. C'est ce que nous avons d'abord mis en pratique. Dans des expériences de cyclage

thermique, nous partions de la température ambiante ($\sim$ 300 K) et nous mesurions la résistance électrique des échantillons (Lu, LuH_x et LuD_x avec $x = 0.02$, 0.06 et 0.20) qui subissent un cyclage thermique entre 300 et 80 K, la résistance de l'échantillon étant mesurée à toute une série de températures intermédiaires.

Ces expériences ont effectivement mis en évidence des domaines de température où la courbe de résistivité des échantillons montrait des boucles d'hystérésis. Nous avons alors tenté d'analyser le phénomène de façon plus fine et plus quantitative à partir d'expériences analogues où cependant la vitesse de refroidissement seule était modifiée tandis que la vitesse de réchauffement restait toujours la même. Nous avons procédé de la manière suivante :

1. On effectue d'abord une "trempe" rapide, la plus rapide possible pour obtenir un effet maximum lié à la vitesse de refroidissement. Les échantillons, se trouvant au préable dans le four réglé à la température ambiante, sont amenés dans la cavité d'irradiation qui est à la température de l'azote liquide. Celle-ci est atteinte au bout d'une dizaine de minutes ce qui donne une vitesse de trempe de $\sim$ 20 K/mn (fig. III.1).

2. On réalise ensuite un refroidissement très lent afin d'éliminer si possible l'effet obtenu dans la première expérience. Pour celà, on envoie de l'azote liquide dont le débit est règlé par un système de vannes dans la cavité d'irradiation où se trouvent les échantillons. La vitesse de refroidissement est d'environ 0.2 K/mn, c'est-à-dire de deux ordres de grandeur inférieure à la trempe rapide (fig.III.2).

3. Des expériences avec des vitesses de refroidissement intermédiaires ($\sim$ 2 K/mn) sont effectuées afin de voir l'évolution de l'anomalie (fig. III.3).

Dans toutes ces expériences la remontée en température est effectuée le plus lentement possible ($\sim$ 0.2 K/mn) pour faciliter l'analyse des phénomènes.

C'est la description de ces résultats, leur discussion et leur interprétation que nous aborderons dans les paragraphes qui suivent.

B. DESCRIPTION DES RESULTATS

Notre étude est fondée sur la notion d'écart à la règle de MATTHIESSEN. Elle sera faite par comparaison avec les observations de la ré-

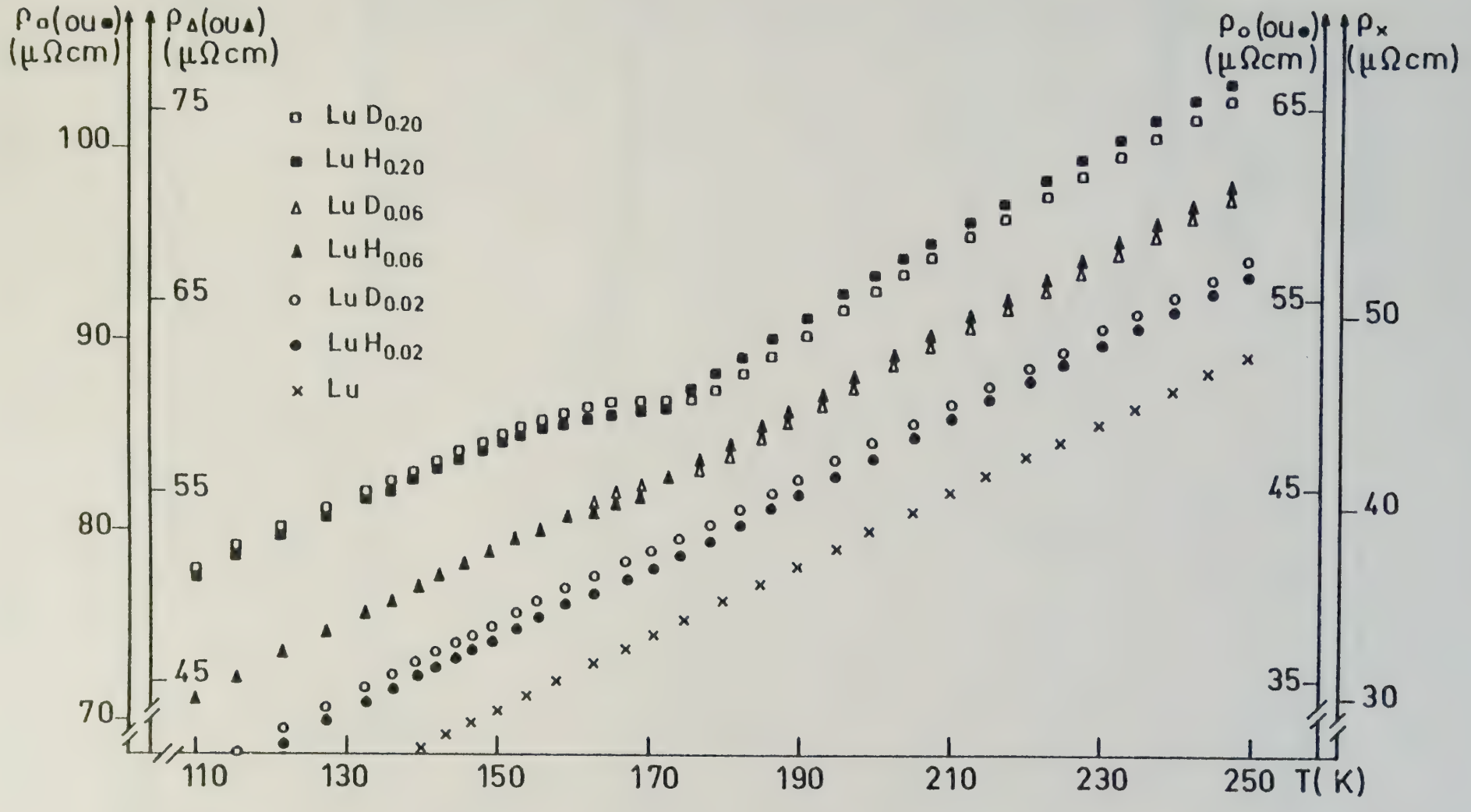


Fig.III.1.a. Courbes thermiques de résistivité de Lu, LuH_X et LuD_X après trempe (∼ 20 K/mn).

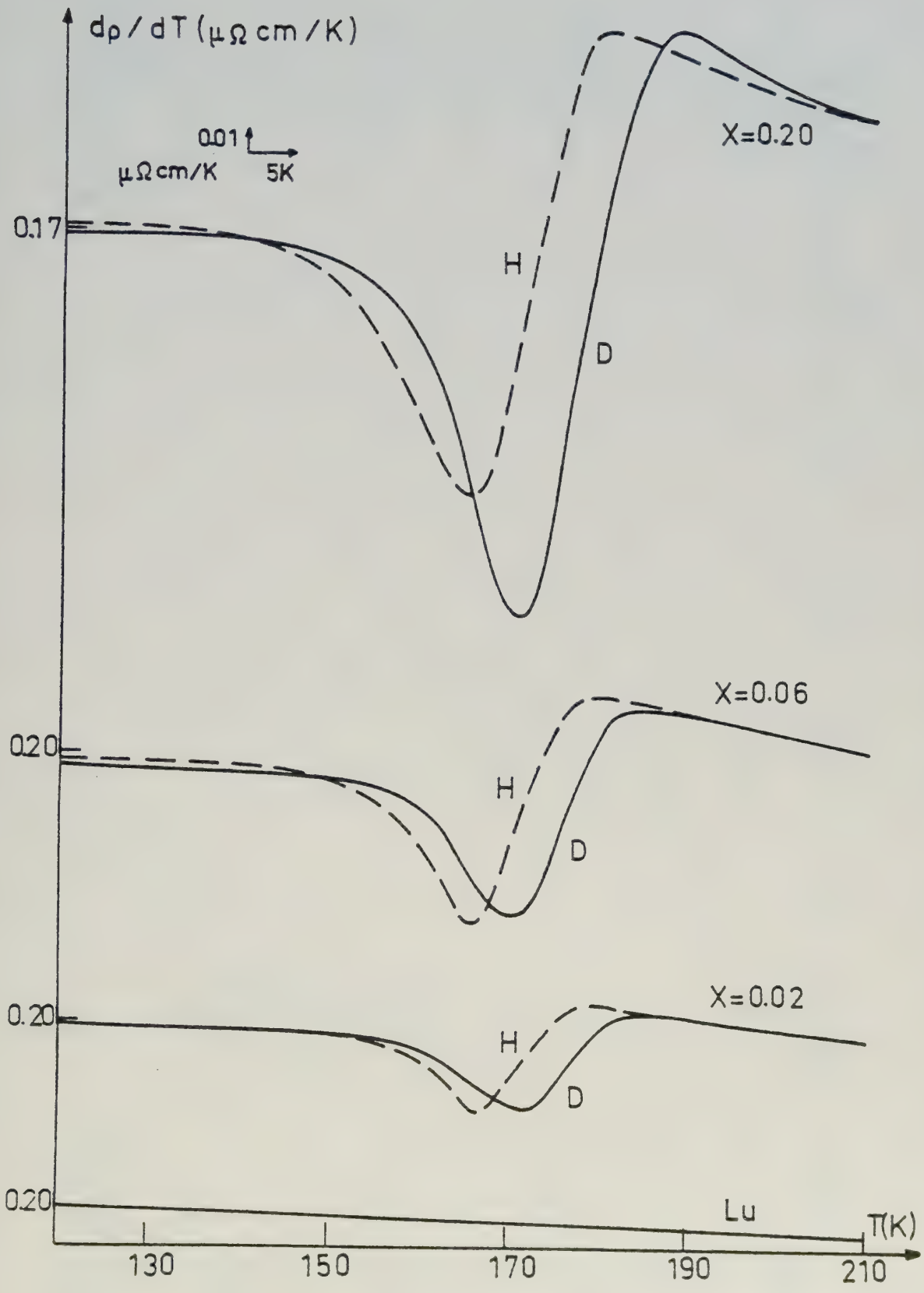


Fig.III.1.b. Courbes $d\rho/dT$ (T) après trempe (~ 20 K/mn)

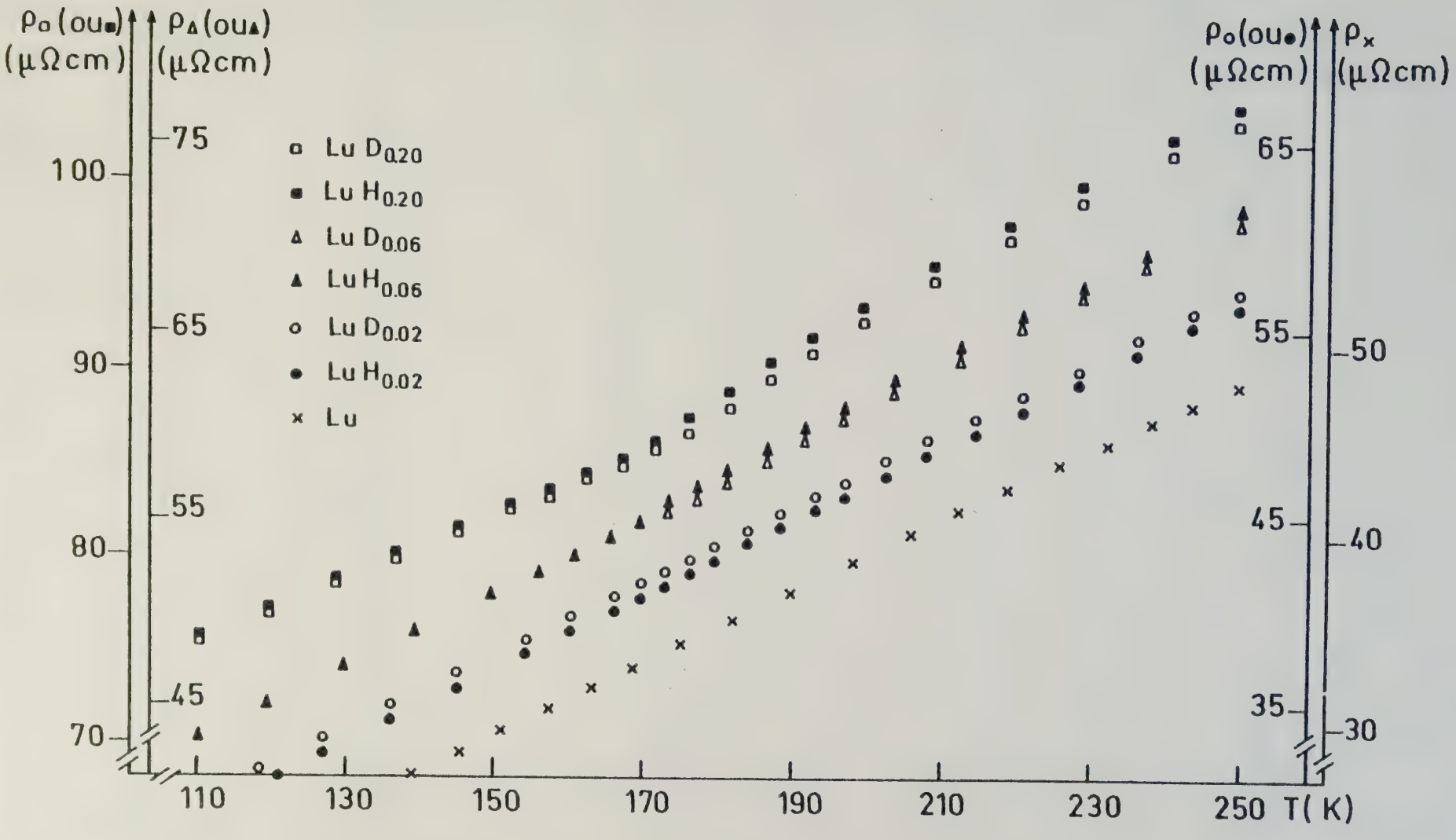


Fig.III.2.a. Courbes thermiques de résistivité de Lu, LuH_X et LuD_X après trempe (~ 0.2 K/mn).

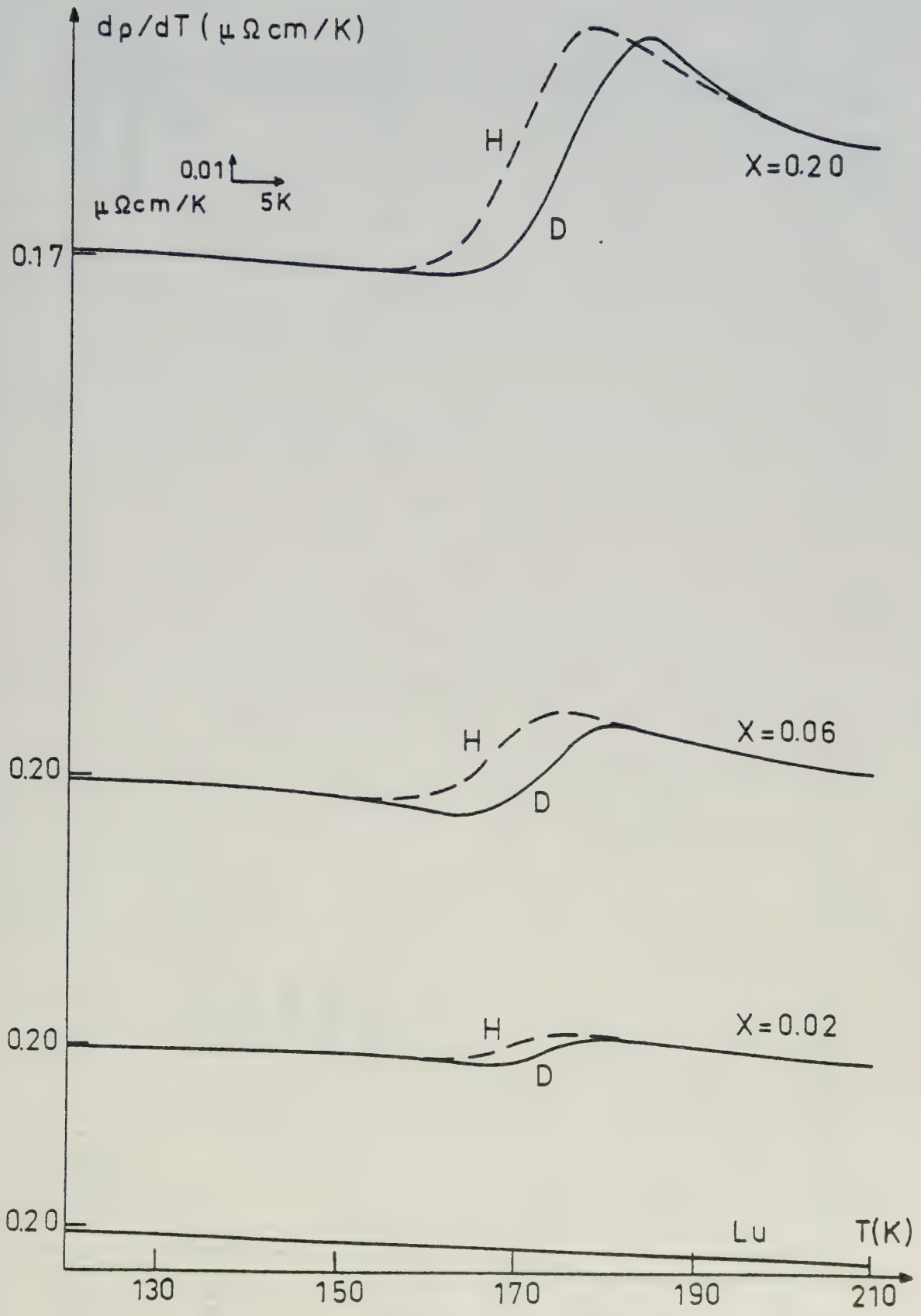


Fig.III.2.b. Courbes $d\rho/dT$ (T) après trempe (~ 0.2 K/mn).

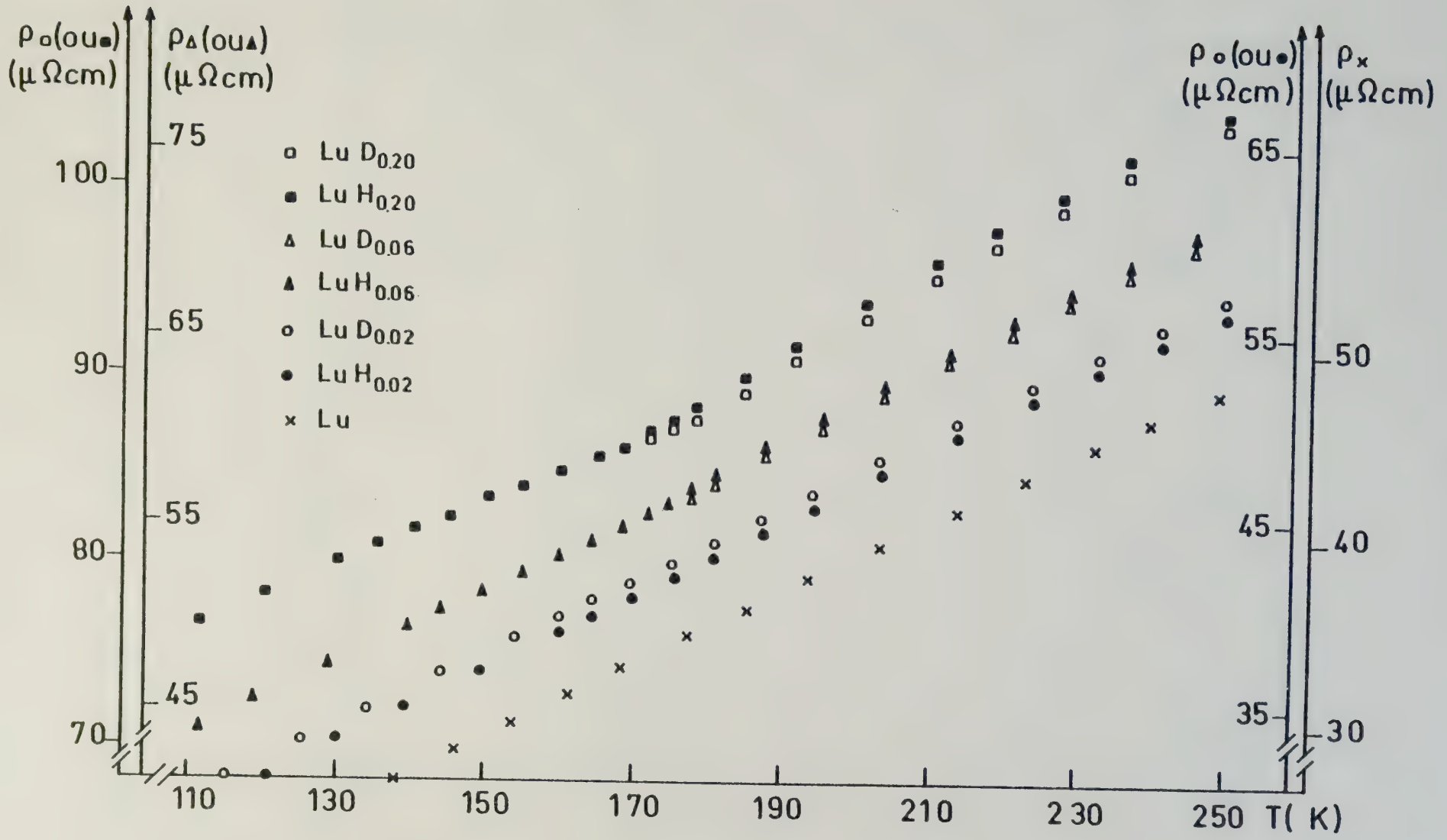


Fig.III.3.a. Courbes thermiques de résistivité de Lu, LuH_X et LuD_X après trempe (∾ 2 K/mn).

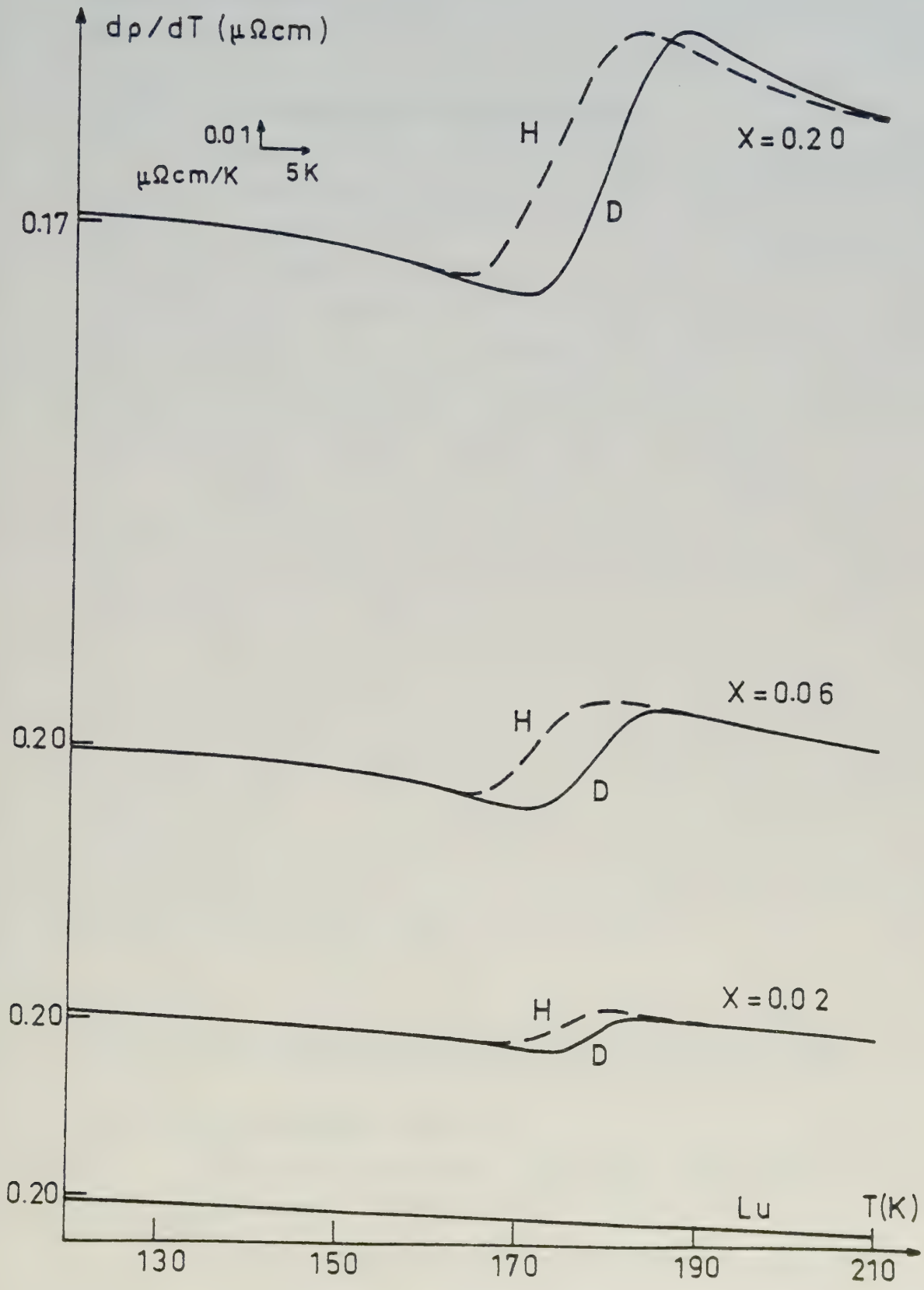


Fig.III.3.b. Courbes $d\rho/dT$ (T) après trempe (~ 2 K/mn).

sistivité électrique du métal pur en fonction de la température. Nous les décrivons ci-dessous.

I. ETUDE DE LA RESISTIVITE DU LUTETIUM METAL

La résistivité de l'échantillon métallique augmente régulièrement c'est-à-dire sans changement brusque de pente, entre la valeur 17.4 $\mu\Omega$ cm à 90 K et 55.2 $\mu\Omega$cm à 290 K (fig. III.1a). L'allure générale est conforme aux résultats obtenus antérieurement par COLVIN et al.[19] (18.5 et 57 $\mu\Omega$cm respectivement) et par DAOU et al.[2] (21 et 59 $\mu\Omega$cm). On peut cependant remarquer que nos valeurs sont légèrement plus faibles. Ceci peut s'expliquer assez simplement par une plus grande pureté de nos échantillons. En effet le rapport $\rho_{300\ K}/\rho_{4.2\ K}$ est de 12 pour les échantillons utilisés dans (2) alors qu'il est de l'ordre de 28 dans les nôtres.

La variation de la résistivité n'est pas linéaire dans l'intervalle 80-300 K (fig. III.1 b). Elle montre une légère courbure négative. La variation de la résistivité du lutétium métal dans le domaine 80-300 K peut être représentée par l'expression :

$$\rho(Lu, T) = -1.1 + 0.213\ T - 0.65\ 10^{-4}\ T^2$$

où ρ est en $\mu\Omega$ cm et T en degré K. L'écart est inférieur à 0.1 $\mu\Omega$cm dans tout le domaine de température. Ce résultat ne dépend pas de la vitesse de refroidissement : en modifiant celle-ci de deux ordres de grandeur nous obtenons des courbes ρ (T) identiques à celle décrite ci-dessus. Nous pourrons donc utiliser ultérieurement la résistivité du métal comme base de référence dans l'étude de solutions solides dont la résistivité dépend de la vitesse d'arrivée à la température de mesure.

II. ETUDE DE LA RESISTIVITE DES SOLUTIONS SOLIDES LuH_X et LuD_X

1. Méthode des cyclages thermiques

Prenons pour paramètre l'augmentation spécifique de résistivité due à l'introduction d'hydrogène dans le métal :

$$\Delta(LuH_X, T) = \Delta(LuH_X, T) - \Delta(Lu, T)$$

Si la règle de MATTHIESSEN était respectée, cette augmentation devrait être une constante, indépendante de la température. Il n'en est rien.

Quand on fait des mesures lors des cyclages thermiques (descente et remontée) on constate plusieurs effets importants (fig. III.4) :

1. Apparition d'une boucle d'hystérésis entre 140 et 200 K : par conséquent on a affaire à un phénomène à évolution lente dans ce domaine de température.

2. Cette boucle est plus importante lorsque x est plus grande. On en déduit que le phénomène est lié à la configuration des atomes d'hydrogène.

3. Elle est d'autant plus grande que le changement de température est rapide (entre 0.2 K/mn et 20 K/mn). On en conclut qu'il y a probablement un mouvement atomique dans ce domaine de température.

En examinant de plus près les résultats en ce qui concerne le paramètre Δ (LuH_x,T) on s'aperçoit que :

1. La règle de MATTHIESSEN n'est obéie nulle part entre 80-300 K.

2. Il y a réversibilité dans les domaines $T < 140$ K et $T > 200$ K, les courbes de descente et de remontée en température sont confondues.

Ces remarques nous amènent à conclure qu'il y a au moins deux processus qui sont à l'origine de cet écart à la règle de MATTHIESSEN. C'est pour celà qu'il faut qu'on procède à une analyse plus fine.

2. Dépendance de la résistivité de différents paramètres.

Nous avons fait ensuite des expériences en adoptant toujours la même vitesse de réchauffement, la vitesse de refroidissement variant. Les mesures sont effectuées au cours du réchauffement. Les courbes ρ (T) et $d\rho/dT$ (T) ainsi obtenues sont montrées sur les figures III.1 à III.3.

a. Influence de la vitesse de refroidissement

La courbe $\rho = \rho$ (T) de résistivité des solutions solides d'hydrogène, contrairement au cas du métal, présente des variations avec la vitesse de refroidissement:

1. Dans la zone des basses températures, $T < 140$ K, l'augmentation de résistivité est d'autant plus forte que la vitesse de refroidissement est plus grande. Par exemple pour $LuH_{0.20}$ on peut voir qu'à 110 K, $\rho \sim 78\ \mu\Omega$ cm

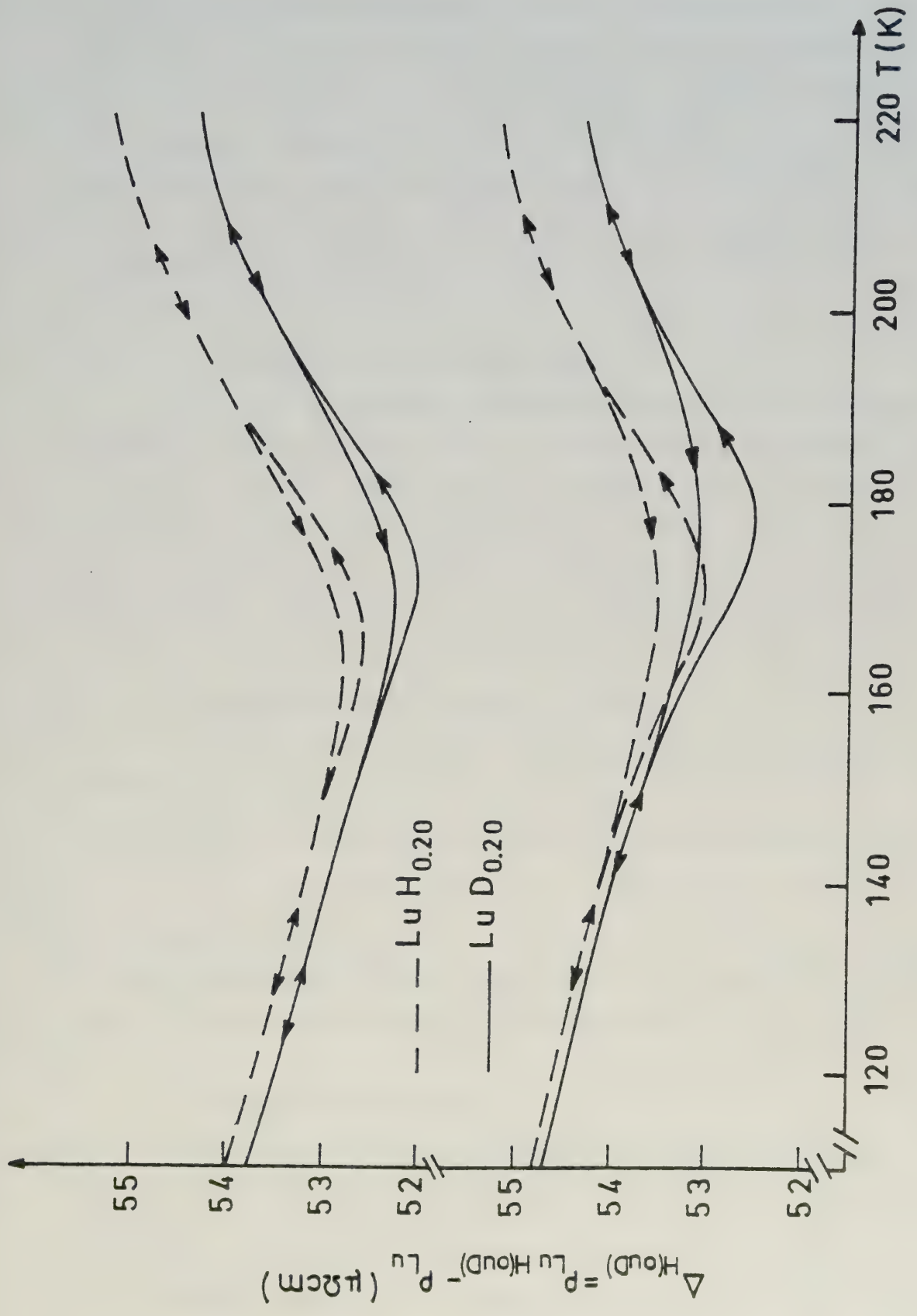


Fig.III.4 Courbes Δ (T) de cyclages thermiques.

pour la vitesse rapide et $\rho \sim 75\ \mu\Omega$cm pour la lente (fig. III.1 a et III.2 a).

2. L'effet est encore plus visible sur les courbes dérivées $d\rho/dT$ (fig.III.5). On voit que l'anomalie comporte une partie fortement décroissante entre $\sim$ 150 K et $\sim$ 170 K et une partie fortement croissante entre $\sim$ 170 K et $\sim$ 190 K. Lorsque la vitesse est faible c'est-à-dire deux ordres de grandeur inférieure à la rapide, la partie décroissante disparait complètement alors qu'elle est encore visible pour une vitesse intermédiaire.

3. L'effet de la vitesse de refroidissement semble inexistant vers les hautes températures ($T > 200$ K).

b. Dépendance de la concentration

La courbe résistivité température présente une nette anomalie dans la zone 160-180 K qu'elle que soit la concentration X en hydrogène. L'amplitude de l'anomalie augmente avec la concentration, elle atteint 2 à 3 $\mu\Omega$ cm pour les solutions contenant 0.20 at. H(ou D)/at.Lu (fig.III.1 a). Les courbes dérivées $d\rho/dT$ présentent une forme caractéristique en S dont le minimum est d'autant plus bas que la concentration est plus grande (fig.III.6). Les minima sont situés pratiquement à la même température.

c. Dépendance de la masse de l'isotope

Les courbes $\rho = \rho(T)$ et $d\rho/dT$ des solutions LuD_X sont différentes de celles des solutions LuH_X :

1. Les minima de la courbe dérivée sont à plus haute température (fig.III.6) :

$$T_m(H) \simeq 166\ K \qquad T_m(D) \simeq 172\ K$$

2. Le minimum pour $LuD_{0.20}$ est situé nettement plus bas que pour $LuH_{0.20}$. Cet effet isotopique n'est pas apparent pour les concentrations faibles dans la limite de la précision de notre détermination (fig.III.6).

d. Domaines de température

Pour mieux clarifier la situation, considérons maintenant les courbes $\Delta(T)$ obtenues pendant la phase de remontée en température pour les échantillons Lu, LuH_X et LuD_X avec X = 0.02, 0.06 et 0.20 (fig. III.7). Ces courbes, malgré les différentes vitesses de refroidissement (lente : L $\sim$ 0.2 K/mn ; moyenne : M $\sim$ 2 K/mn ; rapide : R $\sim$ 20 K/mn), ont des formes semblables permettant de distinguer quatres domaines de température dépendant différemment des paramètres étudiés.

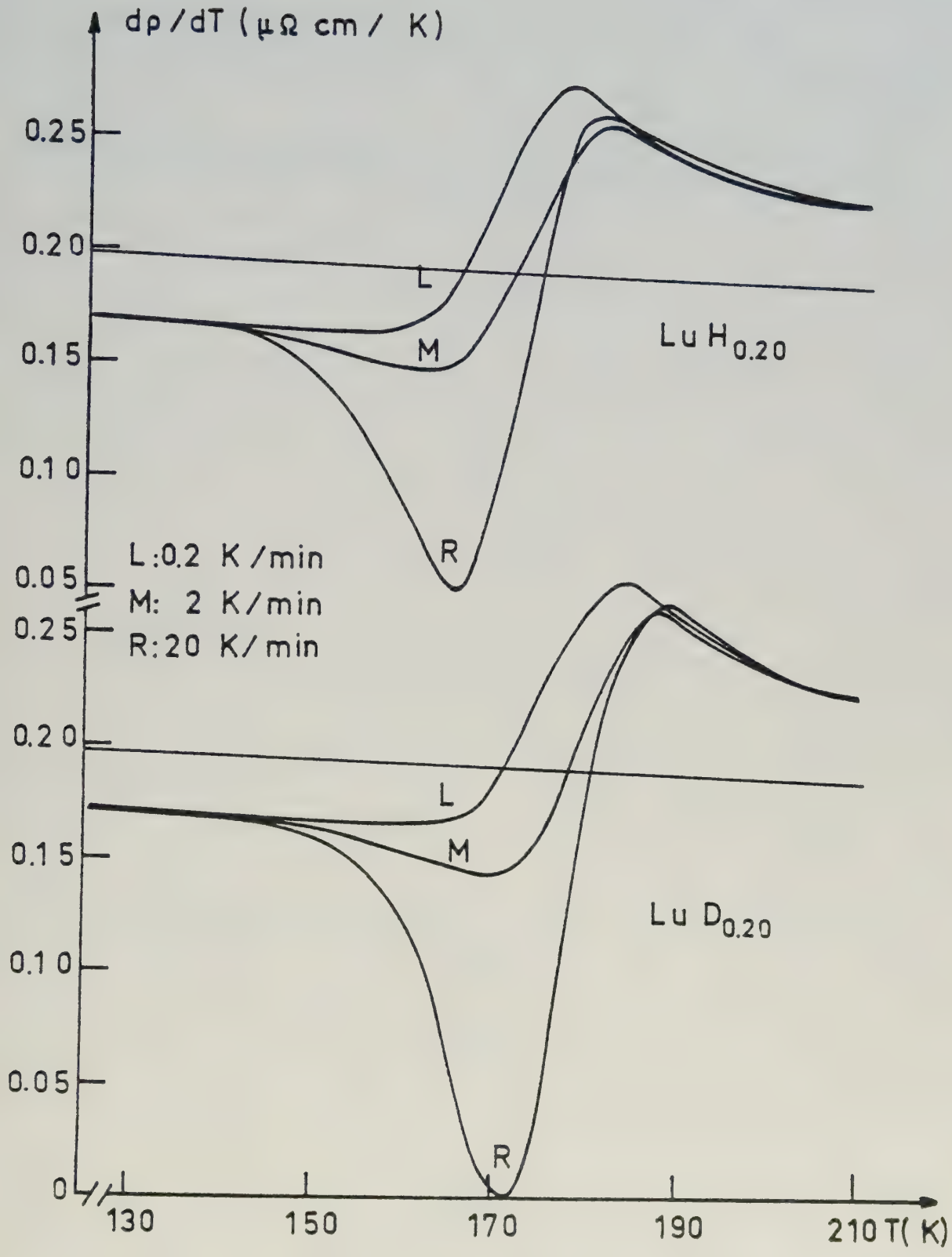


Fig.III.5 Courbes $d\rho/dT$ (T) pour différentes vitesses de refroidissement

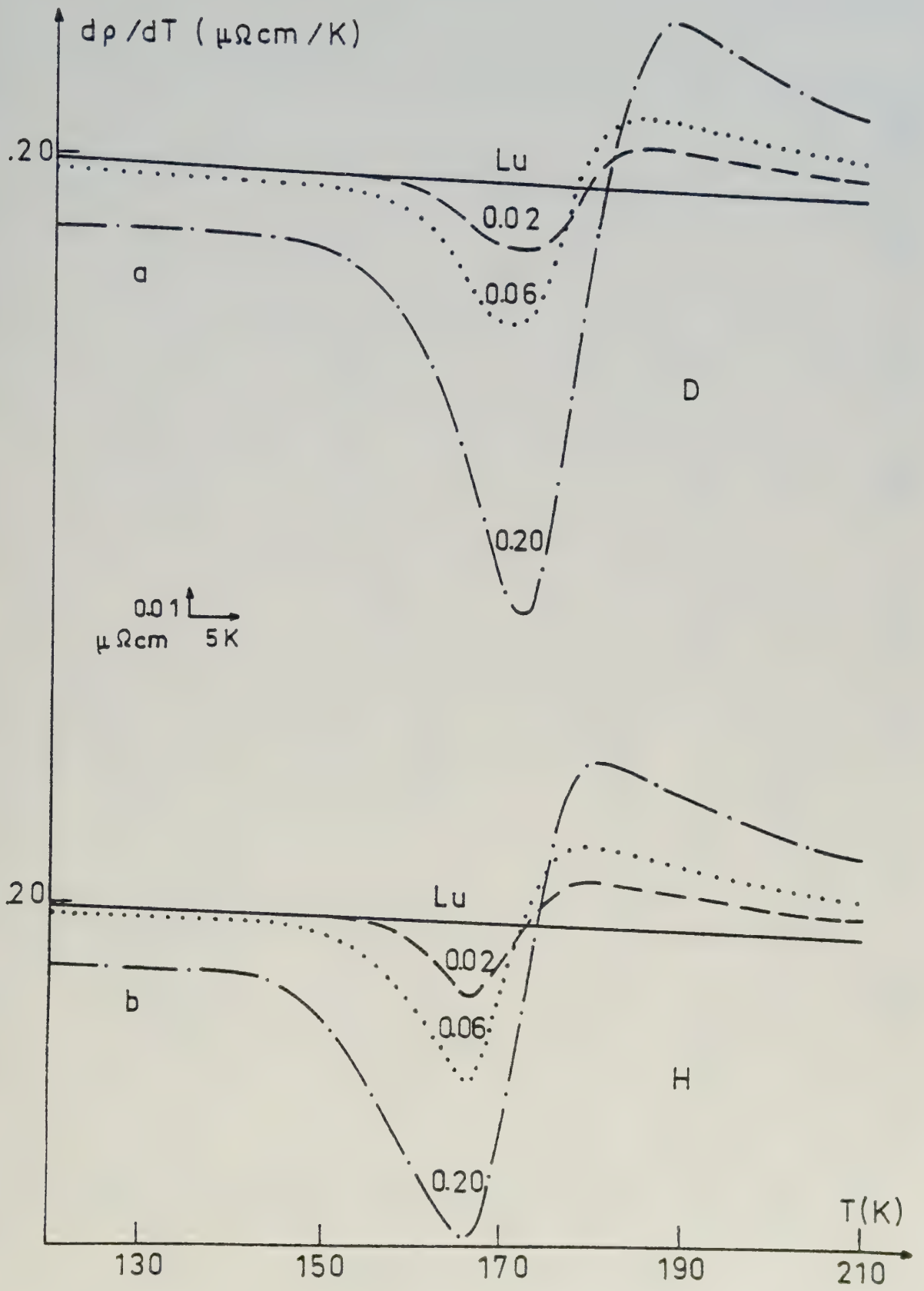


Fig.III.6 Courbes $d\rho/dT$ (T) à différentes concentrations

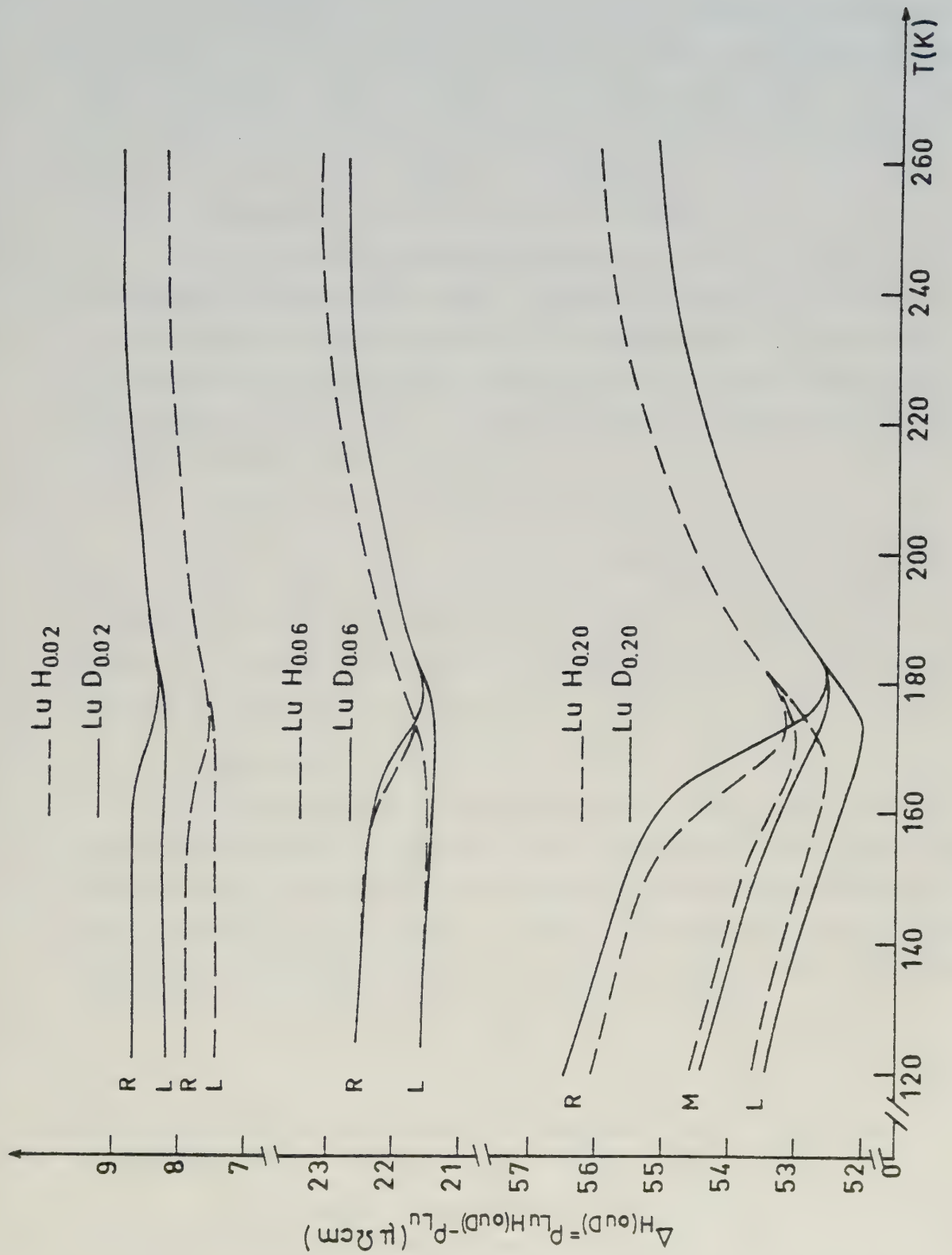


Fig.III.7 Courbes Δ (T) pour les six échantillons à différentes vitesses de refroidissement.

. Domaine I ($T < \sim 150$ K)

La variation de la résistivité Δ est linéaire et indépendante de la vitesse de refroidissement. En effet les courbes sont parallèles pour une concentration donnée. Cependant la pente de ces courbes est d'autant plus importante que la concentration est plus élevée. Par ailleurs il semble qu'il y ait un très léger effet isotopique.

. Domaine II (~ 150 K $< T <$ ~ 185 K)

Il y a une décroissance supplémentaire de Δ qui dépend fortement des vitesses de trempe. Peu après le minimum on constate que Δ est la même pour tous les échantillons de même concentration. La variation de Δ est d'autant plus importante que la vitesse de refroidissement est grande. Cette partie rappelle les stades de restauration dus à la migration des défauts ponctuels trempés dans les solides.

. Domaine III (~ 185 K $< T <$ ~ 230 K)

Il est caractérisé par une croissance régulière et rapide de Δ qui de nouveau semble être indépendant de la masse isotopique (sauf pour la température à laquelle débute le domaine) et des vitesses de trempe. Ce domaine est différent du domaine II comme le montrent les courbes des dérivées des résistivités (fig. III.5).

. Domaine IV ($T > \sim 230$ K)

Δ varie légèrement. Les pentes des courbes augmentent faiblement avec la concentration en hydrogène mais ne présentent pratiquement pas de différence entre les échantillons deutérés et hydrurés. Toutefois il y a lieu de signaler que les résultats dans ce domaine sont quelque peu perturbés par la normalisation appliquée lors de l'évaluation des facteurs de forme. Nous y reviendrons dans la partie interprétation.

3. Ecart à la règle de Matthiessen en fonction de la vitesse de refroidissement.

Le comportement des solutions solides LuH (ou D) dans le domaine de température étudié n'est pas uniforme et une analyse plus poussée permettant un complément d'informations est nécessaire. Dans ce qui précède, nous avons étudié l'écart à la règle de Matthiessen par rapport à la résistivité du

métal. Ceci est basé sur la variation de la résistivité spécifique apparente des atomes d'hydrogène mis en solution. Pour analyser l'influence du paramètre vitesse de refroidissement nous constatons que l'anomalie manifestée entre 150 et 170 K est fortement dépendante de la vitesse de refroidissement (fig. III.5). Nous sommes amenés à isoler ses effets de ceux des domaines I, III et IV. Pour celà nous remarquons qu'après un très lent refroidissement à 0.2 K/mn, aucun effet dans le domaine II n'est décelable même dans les échantillons $\bar{x} = 0.20$. Par conséquent nous prenons dans chaque cas la courbe Δ (T) obtenue après le refroidissement lent comme base de référence et après chaque trempe plus rapide, nous considérons les différences :

$$D\ (R \text{ ou } M,\ T) = \Delta\ (R \text{ ou } M,\ T) - \Delta\ (L,\ T)$$

où R, M et L correspondent respectivement à des vitesses de trempe rapide ($\sim$ 20 K/mn), moyenne ($\sim$ 2 K/mn) et lente (0.2 K/mn), c'est-à-dire différentes d'un à deux ordres de grandeur. Les courbes D (T) sont présentées dans la figure III.8.

On voit par exemple qu'un refroidissement à $\sim$ 20 K/mn gèle 3 $\mu\Omega$ cm dans $LuD_{0.20}$ qui recuit autour de 170 K et qu'un refroidissement à $\sim$ 2 K/mn dans le même échantillon ne gèle que 1.04 $\mu\Omega$ cm qui recuit autour de 175 K. Pour l'hydrogène les écarts de résistivité sont légèrement plus faibles mais presque dans le même rapport : 2.45 et 0.94 $\mu\Omega$ cm qui recuisent à 166 et 169 K respectivement. On peut constater aussi qu'à la faible concentration x correspond le plus faible écart de résistivité, en accord avec nos résultats antérieurs. En outre nous trouvons dans tous les cas que la pente dD/dT est quasi-nulle ou très légèrement décroissante dans le domaine I, jusqu'à $\sim$ 150 K pour LuD_x et $\sim$ 145 K pour LuH_x. Elle est aussi pratiquement nulle dans les domaines III et IV c'est-à-dire au-dessus de $\sim$ 185 K. Il y a une bonne décroissance localisée de D dans le domaine II qui présente des faits intéressants :

- elle commence à des températures plus basses dans LuH_x que dans LuD_x.
- la chute de résistivité est moins brusque lorsque la vitesse de trempe est plus lente.

En résumé, l'étude détaillée des courbes ρ (T), dρ/dT (T), Δ (T) et D (T) montre que le domaine de température 80-300 K peut être divisé en quatre parties :

1. Pour T $<$ 150 K, le phénomène est rapide et D est constant en fonction de la température.

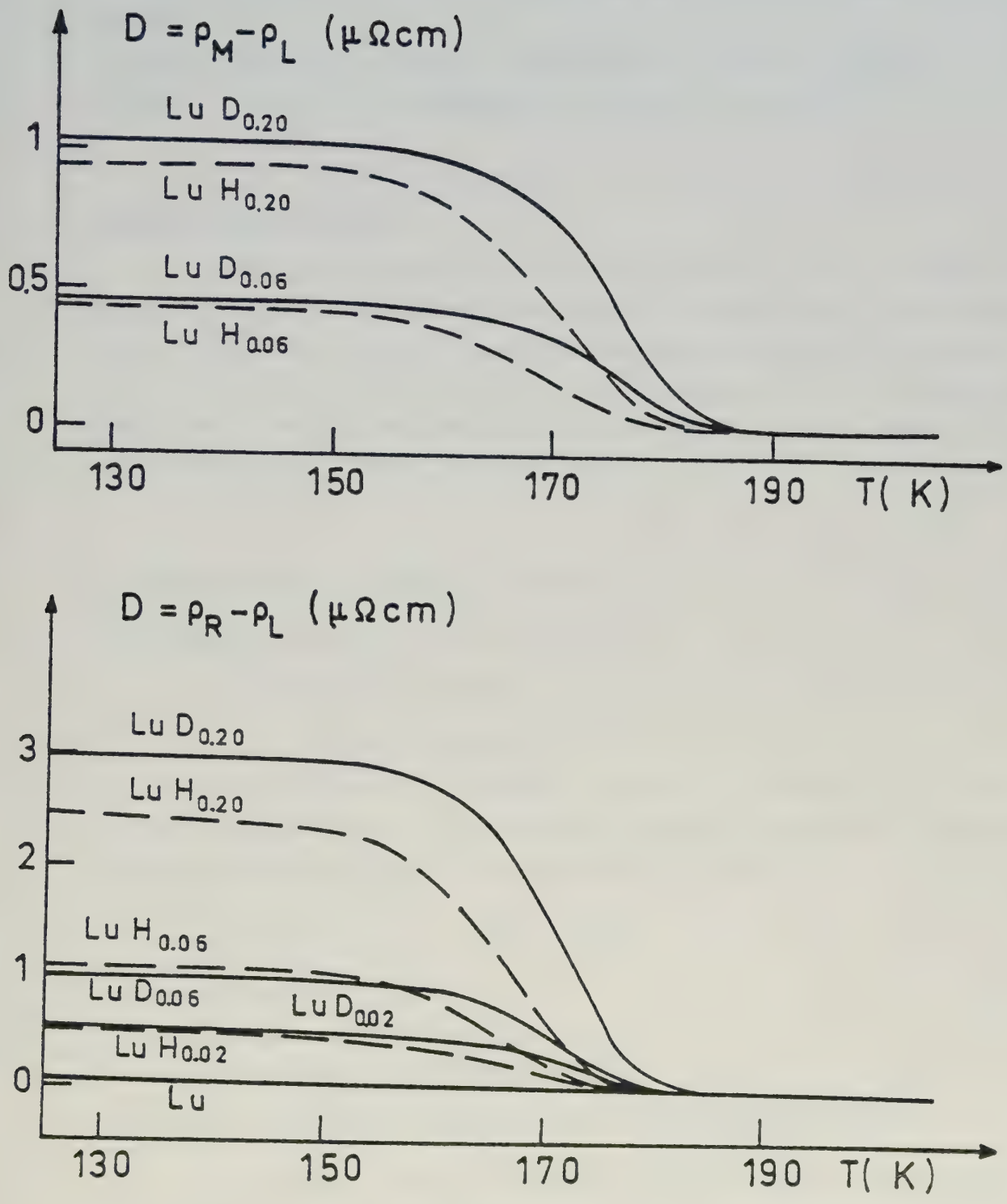


Fig.III.8 Courbes D (T) pour les sept échantillons à différentes vitesses de refroidissement.

2. Entre ~ 150 K et ~ 185 K, le phénomène est lent et D dépend de la température.
3. Entre ~ 185 K et ~ 230 K, le phénomène est lent et D est nul.
4. Pour T $\gtrsim$ 230 K, le phénomène est rapide et D est nul.

C. ANALYSE DES RESULTATS

L'anomalie de résistivité observée dans le domaine 150-185 K dépend fortement de la vitesse de refroidissement des échantillons. Celà suggère que lors d'un refroidissement assez rapide, des réarrangements atomiques n'ont pas le temps de se faire et ils se réaliseront lors du réchauffement. Nous allons dans une première partie essayer de déterminer l'énergie de cette migration et l'ordre de la réaction.

I. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE MIGRATION

1. Méthode de la pente au point d'inflexion

a. Principe de la méthode

. Détermination de E_m / γ

Le processus dans le domaine 150-185 K, où chaque point mesuré est hors de l'équilibre thermodynamique, peut être représenté à chaque température T par une équation d'évolution de la forme :

$$\left.dD/dt\right]_T = - K D^{\gamma} . \exp (- E_m/kT) \qquad (1)$$

où t est le temps
γ est de l'ordre de la réaction
k est la constante de BOLTZMANN
K est la constante de la réaction incluant la fréquence de saut.

Par ailleurs, dans nos conditions expérimentales, l'augmentation de la température est pratiquement constante d'où la relation liant le temps et la température :

$$T = At + T_o \qquad \text{soit } dD/dT = \frac{1}{A} \, dD/dT$$

La formule (1) s'écrit alors :

$$dD/dT = -\frac{K}{A} . D^{\gamma} . \exp(-E_m/kT)$$

d'où $$d^2D/dT^2 = -\frac{K}{A} . \left[\gamma \frac{dD}{dT} + \frac{DE_m}{kT^2}\right] . D^{\gamma-1} . \exp(-E_m/kT)$$

Au point d'inflexion la dérivée seconde est nulle, ce qui nous permet d'obtenir la relation donnant E_m/γ :

$$\boxed{E_m/\gamma = -\frac{k . T_i^2 . p_i}{D_i}} \qquad (2)$$

où p_i est la pente de la courbe D = D(T) au point d'inflexion.

. Détermination de l'ordre de la réaction

A partir de la formule (1) nous pouvons écrire :

$$\ln (dD/dt) = C - \gamma . \ln D$$

avec $$C = -\ln K + E_m/kT$$

Si nous traçons en coordonnées logarithmiques la courbe dD/dt = f (D), sa pente donne la valeur de γ .

b. Résultats expérimentaux

Les valeurs de D, de T et de la pente au point d'inflexion, mesurées à partir des courbes de la figure III.8, sont présentées dans le tableau III.1 ainsi que les valeurs de E_m/γ déduites à partir de la formule (2). De ces résultats il se dégage deux faits intéressants :

1. Les valeurs $(E_m/\gamma)_H = 0.33 \pm 0.06$ eV et $(E_m/\gamma)_D = 0.41 \pm 0.08$ eV montrent qu'il y a un effet isotopique. Ceci est cohérent car les atomes hydrogène migrent plus facilement.

2. L'énergie de migration semble diminuer lorsque la concentration est plus forte.

$$(E_m/\gamma)_X = 0.20 \simeq 0.34 \text{ eV} \quad \text{et} \quad (E_m/\gamma)_X = 0.06 \simeq 0.41 \text{ eV}$$

Pour déterminer γ on reporte les couples p_i (en ordonnée) et D_i (en abscisse) du tableau III.1 sur des échelles logarithmiques (fig.III.9). On trouve la valeur expérimentale :

$$\gamma \simeq 1.17$$

Tableau III.1

Echantillons	Vitesse de refroidissement	D_i ($\mu\Omega$ cm)	T_i (K)	$-p_i$ ($\mu\Omega$cm/K)	E_m/γ (eV)		E_m (eV)
Lu $D_{0.20}$	rapide R	1.45	171	0.19	0.33	0.39	0.45
	moyenne M	0.52	175	0.087	0.44		
Lu $H_{0.20}$	R	1.15	166.5	0.15	0.31	0.29	0.33
	M	0.48	169	0.053	0.27		
Lu $D_{0.06}$	R	0.45	171	0.071	0.40	0.44	0.51
	M	0.22	175	0.040	0.48		
Lu $H_{0.06}$	R	0.50	165.5	0.082	0.39	0.37	0.43
	M	0.20	169	0.028	0.34		

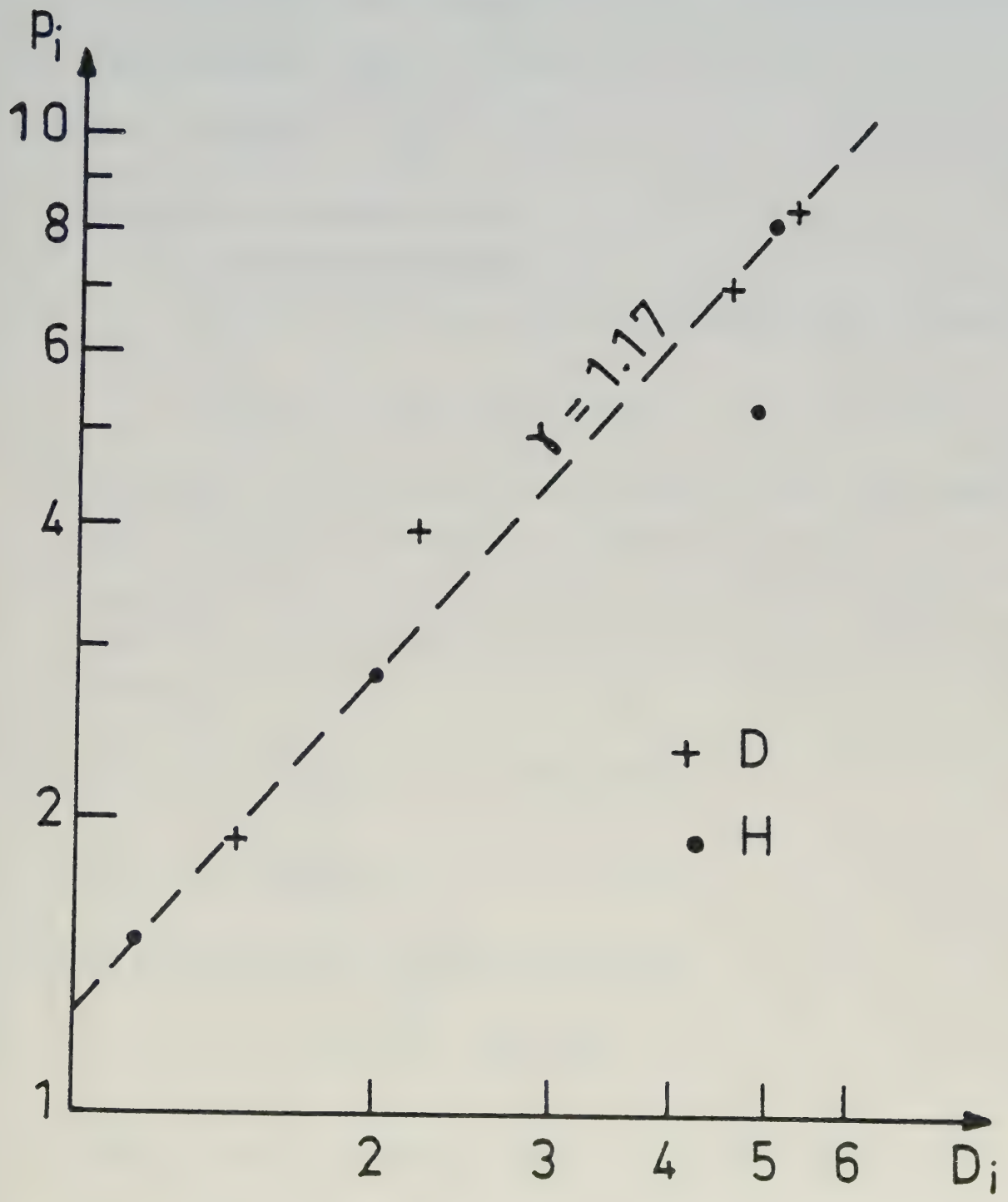


Fig.III.9 Détermination de l'ordre de la réaction.

Ce qui montre que la réaction est probablement monomoléculaire. On en déduit les valeurs des énergies de migration:

pour l'hydrogène : $(E_m)_H \simeq 0.38$ eV

pour le deutérium : $(E_m)_D \simeq 0.48$ eV

2. Méthode du changement de pente

a. Principe de la méthode

On peut utiliser une expression plus générale que la formule (1) :

$$\left.\frac{dD}{dt}\right]_T = - K.\ f\ (D).\ \exp\ (-\ E_m/kT) \qquad (3)$$

dans laquelle la fonction f(D) , habituellement inconnue, tient compte de l'état de la matrice dans laquelle se déroule le processus.

On effectue un recuit isotherme à une température T_1 puis on change subitement la température vers T_2. Ainsi on obtient deux isothermes qui se coupent. Au point d'intersection la fonction f(D) est la même pour chaque isotherme :

$$p_1 = \left.\frac{dD}{dt}\right]_{T_1} = - K\ f\ (D)\ \exp\ (-E_m/kT_1)$$

$$p_2 = \left.\frac{dD}{dt}\right]_{T_2} = - K\ f\ (D)\ \exp\ (-E_m/kT_2)$$

Son élimination donne l'énergie de migration :

$$E_m = k\ .\ \frac{T_1\ .\ T_2}{T_1 - T_2}\ .\ \ell n\ (p_1/p_2) \qquad (4)$$

quels que soient la réaction cinétique et l'état de la matrice.

b. Résultats expérimentaux

Les énergies obtenues en traçant les isothermes résistivité-temps pour différentes températures (147 K, 155 K et 165 K) situées dans la zone d'anomalie sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2

	$LuD_{0.20}$	$LuD_{0.06}$	$LuH_{0.20}$	$LuH_{0.06}$
E_{eV}	0.50 ± 0.05	0.52 ± 0.06	0.36 ± 0.04	0.32 ± 0.08

Ces résultats montrent un net effet isotopique tandis que la concentration en atomes légers (H ou D) n'intervient pratiquement pas.

3. Conclusion

La première méthode présente l'avantage d'éliminer les effets parasites. Cependant elle utilise l'approximation D^{γ} pour la fonction f(D) et par conséquent l'état de la matrice n'est pas prise en considération. Par contre la seconde méthode nécessite un temps de mise en température et ne tient pas compte du fait qu'il peut y avoir superposition de phénomènes. Néanmoins les résultats sont remarquablement concordants :

E_m = 0.38 et 0.34 pour l'hydrogène

E_m = 0.48 et 0.51 pour le deutérium

soient $\boxed{(E_m)_H \simeq 0.36 \text{ eV et } (E_m)_D \simeq 0.50 \text{ eV}}$

Ces résultats montrent un effet isotopique qui est dû probablement à la différence de mobilité des atomes H et D. Par ailleurs on peut remarquer que le rapport des énergies de migration (~ 0.72) est à peu près l'inverse de celui des fréquences de saut des atomes H et D donné par :

$$\gamma_{D/\gamma_H} = \left(\frac{m_H}{m_D}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \simeq 0.71$$

où m_H et m_D sont les masses atomiques.

II. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE FORMATION

Dans le domaine 185-230 K il y a une forte augmentation de résistivité qui dépend de la concentration en atomes H ou D. Mais à la différence

du domaine II, la fonction D(T) est nulle dans tout l'intervalle de température ce qui signifie que dans nos conditions expérimentales chaque point mesuré est à l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, nous sommes conduits à penser qu'il correspond à une transition entre deux états stables des solutions LuH_X et LuD_X.

1. Principe de la méthode

Soient deux états A et B avec une différence d'énergie potentielle $E_f = E_B - E_A$, chaque état ayant une résistivité spécifique différente pour H ou D dans la matrice Lu. Alors, en chaque point, la concentration partielle de la phase haute température est proportionnelle à exp $(- E_f/kT)$, en supposant que les entropies vibrationnelles ne sont pas trop différentes, soit :

$$\delta\Delta(T) \equiv \Delta(T) - \Delta_I(T) = C^{ste} . \exp(-E_f/kT)$$

où Δ_I est la résistivité obtenue en prolongeant la partie linéaire du domaine I, basse température , (fig. III. 7b). D'où :

$$\ln(\delta\Delta) = C^{ste} - \left(\frac{E_f}{k}\right) . \left(\frac{1}{T}\right)$$

En calculant les pentes des courbes $\ln(\delta\Delta) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on obtient E_f/k puis on en déduit E_f.

2. Résultats expérimentaux

Les valeurs de $\delta\Delta$ et de $\ln(\delta\Delta)$ pour l'intervalle 200-220 K sont reportées dans le tableau III.3. Les pentes des courbes $\ln = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sur la figure III.10 donnent :

$$\boxed{(E_f)_H \simeq 0.07 \text{ eV} \quad \text{et} \quad (E_f)_D \simeq 0.08 \text{ eV}}$$

valeurs comparables aux énergies d'interaction entre deux atomes H ou D dans un réseau lanthanide [3] [60]. Par ailleurs il y a manifestement un effet isotopique, $(E_f)_H$ étant environ 15 % plus petite que $(E_f)_D$.

La résistivité spécifique des défauts donnée approximativement par :

$$\rho_H^d = (\Delta_a - \Delta_I) / X$$

Tableau III.3

	$10^3/_T$ (K^{-1})	4.545	4.651	4.761	4.878	5	E_f (eV)
	T (K)	220	215	210	205	200	
$Lu\ H_{0.20}$	$\delta\Delta$ ($M\Omega$ cm)	4.35	4.05	3.7	3.4	3.05	0.069
	$\ln(\delta\Delta)$	1.47	1.40	1.31	1.22	1.11	
$Lu\ D_{0.20}$	$\delta\Delta$ ($M\Omega$ cm)	3.9	3.6	3.3	2.95	2.55	0.078
	$\ln(\delta\Delta)$	1.36	1.28	1.19	1.08	0.94	
$Lu\ H_{0.06}$	$\delta\Delta$ ($M\Omega$ cm)	1.59	1.48	1.36	1.24	1.11	0.068
	$\ln(\delta\Delta)$	0.46	0.39	0.31	0.22	0.10	
$Lu\ D_{0.06}$	$\delta\Delta$ ($M\Omega$ cm)	1.43	1.31	1.19	1.06	0.93	0.080
	$\ln(\delta\Delta)$	0.36	0.27	0.17	0.06	-0.07	

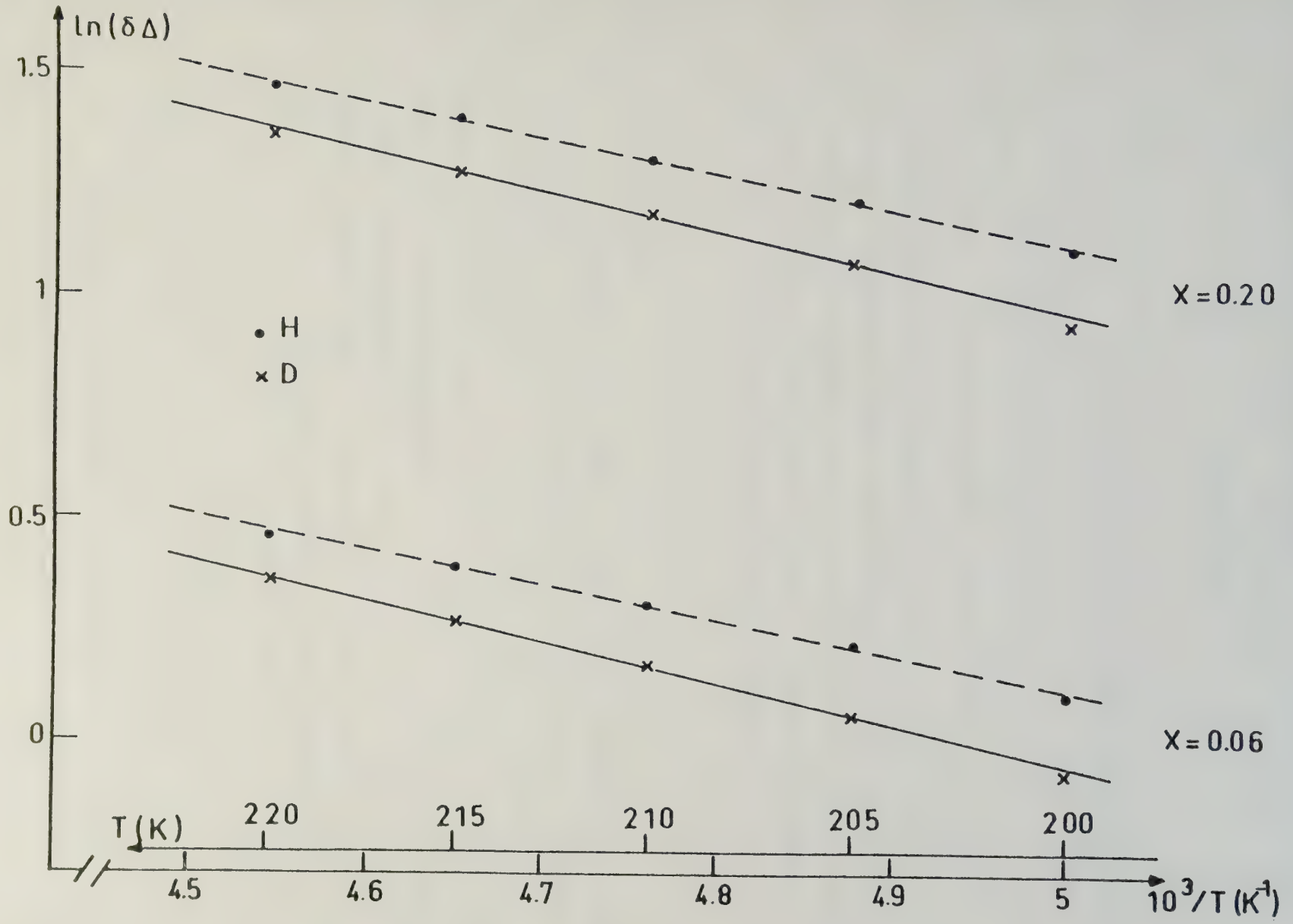


Fig.III.10 Courbes ln ($\delta\Delta$) = f (1/T)

où Δ_a est la résistivité à la température ambiante, est calculée pour les différents échantillons et reportée dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4

	$Lu_{0.20}$	$LuH_{0.20}$	$Lu_{0.06}$	$LuH_{0.06}$	$LuD_{0.02}$	$LuH_{0.02}$
$\rho^d_{H\ (ou\ D)}$ $\mu\Omega$cm/at. H(ouD)	29	30	31	33	35	39

Ces valeurs représentent approximativement 10 % de la résistivité spécifique pour un atome H ou D (280 à 420 $\mu\Omega$ cm pour nos échantillons). Plus la concentration est grande plus la résistivité spécifique des défauts est faible. Ces résultats ainsi que les valeurs des énergies ci-dessus sont en concordance avec ceux obtenus lors d'une étude antérieure[60].

D. INTERPRETATION

La description des courbes de résistivité des solutions solides d'hydrogène ou de deutérium qui précède, montre que plusieurs phénomènes sont superposés. D'une part en dessous de T $\sim$ 150 K et au-dessus de T $\sim$ 230 K on observe une décroissance assez régulière de la résistivité spécifique de H (ou D) dans le métal, l'effet étant moins net dans le domaine IV car nous avons normalisé les pentes des courbes ρ (T) autour de la température ambiante lors de la détermination des facteurs de forme. Ce phénomène ne dépend pas de la vitesse de refroidissement. Il lui est superposé entre 150 K et 210 K deux phénomènes de nature différente que l'on peut séparer du premier processus par différence donnant les courbes D (T). D'une part, entre 150 et 185 K, on observe une décroissance et une annulation de la résistivité gelée par refroidissement rapide dans les solutions solides et cette résistivité réapparait par réchauffement entre 185 et 230 K. Le problème se pose de comprendre la nature de ces différents processus.

Le premier de ces processus correspondant à une décroissance régulière de la résistivité spécifique de l'hydrogène dans le réseau lutétium

est très bien expliqué par l'effet MANNINEN -JENA [58]. Ces auteurs montrent que cette déviation est intimement liée à l'amplitude des vibrations des interstitiels légers (hydrogène) et prévoient une décroissance de la résistivité spécifique quand la température augmente. Ces prédictions ont été vérifiées et discutées très récemment au cours d'une étude des solutions solides LuH_x et LuD_x ($0 \leqslant x \leqslant 0.2$) dans l'intervalle de température 4.4-170 K[59]. C'est un effet électronique ce qui explique son insensibilité aux variations de vitesse de refroidissement.

En ce qui concerne la zone d'anomalie de résistivité comprise entre 150 K et 210 K la dépendance de la vitesse de refroidissement montre à l'évidence que s'y manifestent des phénomènes dépendant du mouvement et du réarrangement d'atomes d'hydrogène. La dépendance de la vitesse (la résistivité trempée est d'autant plus grande que le refroidissement est rapide) suggère l'intervention des défauts ponctuels. Quelle est la nature de ces défauts ? Un modèle pourrait être le suivant [60] : à la température ambiante la solution solide d'hydrogène dans le réseau du lutétium représente une distribution statistique d'atomes d'hydrogène isolés dans des sites interstitiels. En abaissant la température en dessous d'une valeur critique, c'est-à-dire dans notre cas en dessous de l'anomalie, les atomes H commencent à s'interagir à courte distance conduisant à la formation de paires. L'effet d'écran aux électrons de conduction des paires est plus faible que celui des électrons isolés conduisant ainsi à une plus faible résistivité électrique. En chauffant jusqu'à des températures au-dessus de l'anomalie les paires commencent à se dissocier pour former de nouveau des atomes isolés.

On peut expliquer à l'aide de ce modèle la dépendance de la vitesse de refroidissement du domaine II. En effet lorsque la vitesse de refroidissement est rapide une partie des atomes isolés n'ont pas le temps de s'appairer, ils sont gelés à l'état isolé. Lors du réchauffement et à partir d'une température suffisante, dans notre cas $\sim$ 150 K, ces atomes isolés forment de nouveau des paires. L'augmentation de résistivité dans le domaine III est d'autant plus forte que la concentration est élevée. Elle s'explique par le passage de l'état de paire à l'état isolé d'une partie des atomes H. Les phénomènes observés entre 150 K et 210 K s'apparentent aux très nombreuses observations faites dans les transformations ordre-désordre. En effet la disparition des défauts, atomes H isolés, correspond à une mise en ordre et la réapparition des défauts à l'instauration du désordre. Il s'agit d'ailleurs d'ordre à petite distance c'est à dire que les migrations atomiques vont alors obéir aux règles d'une réaction du premier ordre au sens de la cinétique chimique.

C O N C L U S I O N

-:-

L'objet de ce travail était d'étudier l'anomalie de résistivité des solutions Lu H_x mise en évidence dans ce laboratoire autour de 170 K.

Pour ce faire nous avons effectué des mesures de résistivité électrique pendant des cycles de refroidissement (à diverses vitesses contrôlées) et de réchauffement (à vitesse constante contrôlée). L'examen détaillé des courbes $\rho(T)$, $d\rho/dT\ (T)$, $\Delta(T) = \rho(LuH_x,T) - \rho(Lu,T)$ et $D(T) = \Delta(R \text{ ou } M,T) - \Delta(L,T)$ a montré que le phénomène est complexe. En réalité on observe des écarts à la règle de MATTHIESSEN dans tout le domaine 80-300 K. L'examen des courbes de cyclages thermiques, la conduite de cette étude de façon systématique en fonction de la concentration en hydrogène d'une part et en fonction de la vitesse de refroidissement d'autre part mettent en évidence que certains phénomènes, relativement lents, sont liés à des réarrangements atomiques, entre $\sim$ 150 K et $\sim$ 230 K, tandis que d'autres ont une origine électronique. Plus précisément :

1. Pour $T < 150$ K et $T > 230$ K, l'écart à la règle de Matthiessen que l'on observe est dû à l'effet MANNINEN-JENA, lié à l'augmentation avec la température de l'amplitude des vibrations de l'hydrogène dissous.

2. Entre 150 et 185 K il y a migration et réarrangement des atomes H (ou D). L'énergie de migration est calculée à partir des données expérimentales :

E_m (H) $\simeq$ 0.36 eV et E_m (D) $\simeq$ 0.50 eV

Ces migrations obéissent à une réaction du premier ordre ($\gamma = 1$).

3. Entre 180 et 230 K il y a création de défauts thermiquement activés dont l'énergie de formation dépend de la masse de l'isotope :

E_F (H) $\simeq$ 0.07 eV et E_F (D) $\simeq$ 0.08 eV

Enfin nous avons utilisé un modèle simple proposé par DAOU et al[3][5][60] pour les solutions H ou D dans les lanthanides lourds et ob-

tenu une interprétation satisfaisante de nos résultats. Rappelons que dans ce modèle les paires H-H (ou D-D) sont la configuration la plus stable aux basses températures où l'hydrogène occupe les sites tétraédriques, les paires étant alignées suivant l'axe c (fig. I.12).

BIBLIOGRAPHIE

1. J.P. BURGER
Bulletin d'information de l'Université Paris XI, Mai-juin (1981)

2. J.N. DAOU, A. LUCASSON and P. LUCASSON
Solid State Commun. 19, 895 (1976)

3. J.N. DAOU, P. VAJDA, A. LUCASSON and P. LUCASSON
J. Phys. C : Solid State Phys. 14, 129 (1981)

4. J.N. DAOU, P. VAJDA, A.LUCASSON and P. LUCASSON
Solid State Commun. 38, 135 (1981)

5. J.N. DAOU, P. VAJDA, A. LUCASSON and P. LUCASSON
J. Phys. C : Solid State Phys., 14, 3155 (1981)

6. J. FLAHAUT
Les éléments des terres rares ; Masson-Paris (1969)

7. D.B. Mc WHAN and A.L. STEVENS
Phys. Rev., 139, A 682 (1965)

D.B. Mc WHAN
Science 176, 751 (1972)

8. A. JAYA RAMAN and R.C. SHERWOOD
Phys. Rev., 134, A 691 (1964)

A. JAYARAMAN
Phys. Rev., 139, A 690 (1965)

9. J.C. DUTHIE and D.G. PETTIFOR
Phys. Rev. Lett., 38, 564 (1977)

10. B. DELLEY, H. BECK, H.U. KUNZI and H.J. GUNTHERODT
Phys. Rev. Lett., 40, 193 (1978)

11. K.A. GSCHNEIDER, Jr and L. EYRING ed.
Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Vol. 1 : Metals, North-Holland (1978)

12. B. COQBLIN
Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys (London : Academic Press). (1977)

13. W.C. KOEHLER
Magnetic Structures of Rare Earth Metals and Alloys, R.J. Elliott ed., p. 81-128 (1972)

14. A. MATTHIESSEN
Annal. Physik. 122 (2), 9 (1864)

15. K.N.R. TAYLOR and M.I. DARBY
Physics of Rare Earth Solid Chapman et Hall Ltd. (1972)

16. R.V. COLVIN and S. ARAJS
J. Appl. Phys. 34, 286 (1963)

17. S. ARAJS and R.V. COLVIN
J. Less Common Metals, 4, 572 (1962)

18. M. KOHLER
Zeitsch. Phys., 26, 495 (1949)

19. R.V. COLVIN, S. LEGVOLD and F.H. SPEDDING
Phys. Rev., 120, 741 (1960)

20. J.K. ALSTAD, R.V. COLVIN, S. LEGVOLD and F.H. SPEDDING
Phys. Rev., 121, 1637 (1971)

M.A. CURRY, S. LEGVOLD and F.H. SPEDDING
Phys. Rev., 117, 953 (1960)

21. F.H. SPEDDING, J.J. HANAK and A.H. DAANE
J. Less. Common Metals, 3, 110 (1961)

22. V.E. ZINOV'EV, L.P. GEL'D, G.E. CHUPRIKOV and K.I. EPIFANOVA
Soviet Phys. Solid State, 14, 2372 (1973)

23. H.J. GUNTHERODT, E. HAUSER and H.U. KUNZI
Phys. Lett., 47 A, 189 (1974)
Phys. Lett., 48 A, 201 (1974)

H.J. GUNTHERODT, E. HAUSER, H.U. KUNZI, R. EVANS, J. EVERS and E. KALDIS
J. Phys. F : Metal Phys., 6, 1513 (1976)

24. C. WINKLER
Ber. 24, 880 (1891)

C. MATIGNON
Compte Rendu, 131, 891 (1900)

25. G. HAGG
Z. Physik. Chem. Leipzig (B), 12, 33 (1931)

26. A. ROSSI
Nature 133, 174 (1934)

27. R.N.R. MULFORD and C.E. HOLLEY Jr
J. Phys. Chem., 59, 1222 (1955)

28. C.E. HOLLEY Jr, R.N.R. MULFORD, F.H. ELLINGER, W.C. KOEHLER and W.H. ZACHARIASEN
J. Phys. Chem. 59, 1226 (1955)

29. J.N. DAOU et R. VIALLARD
Comptes rendus, 243, 2050 (1956)

J.N. DAOU
Comptes rendus, 247, 1595 (1958) ; 250, 3165 (1960)

30. J.N. DAOU
Thèse d'Etat, Paris (1962)

31. J.N. DAOU et J.E. BONNET
Comptes rendus, 261, 1675 (1965)

32. G.E. STURDY and R.N.R. MULFORD
J. Am. Chem. Soc., 78, 1083 (1956)

33. A. PEBLER and W.E. WALLACE
J. Phys. Chem., 66, 148 (1962)

34. J.E. BONNET
Thèse d'Etat, Université Paris VI (1975)

35. J.N. DAOU et R. VIALLARD
Congrès International "Hydrogène dans les métaux", Paris (1972)

36. J.E. BONNET et J.N. DAOU
Comptes rendus, 272, 1697 (1971)

37. A.D. Mc QUILLAN
J. Less common Metals, 49, 431 (1976)

38. H.BARRERE
Thèse d'Etat, Paris (1970)

H. BARRERE et KIM MIN TRAN
Comptes rendus, 273,823 (1971)

NGUYEN THI KIM MIN
Thèse 3e cycle Paris (1972)

39. J.H. VAN VLECK
Phys. Rev., 74, 9, 1168 (1948)

40. R. DANIELOU, J.N. DAOU, E. LIGEON and P. VAJDA
Phys. Status Solidi (a).A paraitre

41. J.N. DAOU et J.E. BONNET
Comptes rendus, 261, 1675 (1965)

42. J.E. BONNET
Thèse 3e cycle, Paris (1968)

43. J.E. BONNET and J.N. DAOU
J. Phys. Chem. Solids, 10, 421 (1979)

44. M. CHIHEB
Thèse 3e cycle, Paris XI (1980)

45. B.J. BEAUDRY and F.H. SPEDDING
Metall. Transactions B, 6B, 419 (1975)

46. J.N. DAOU and J.E. BONNET
J. Phys. Chem. Solids, 35, 59 (1974)

47. J.N. DAOU et J.E. BONNET
Comptes rendus, 269, 368 (1969)

48. R. VIALLARD
Thèse d'Etat, Paris (1945)

49. G.G. LIBOWITZ
Ber. Bunsenges, Phys. Chem.,76, 837 (1972)

50. J.C. WARF and K. HARDCASTLE
J. Amer. Chem. Soc. 83, 2206 (1961)

51. R. VIALLARD et J.N. DAOU
Congrès international "Hydrogène dans les métaux" Paris (1972)

52. J.E. BONNET and J.N. DAOU
J. Applied Phys., 48, 964 (1977)

53. H.J. ALBANY
Comptes rendus, 247, 2343 (1958)
Thèse d'Etat, Paris (1960)

54. R.C. HECKMAN
J. Chem. Phys., 40, 2958 (1964)
Sandia Corp. Report SC-RR-69-571 (U.S.A.E.C.), Nov. 1969

55. F. TROMBE
Comptes rendus, 219, 182 (1944)

B. STALINSKI
Bull. Acad. Polon. Sci., 5, 1001 (1957) ; 7, 269 (1959)

Y. KUBOTA and W.E. WALLACE
J. Appl. Phys. Suppl. 33, 1348 (1962)
J. Chem. Phys. 34, 1348 (1963) ; 39, 1285 (1963)

W.E. WALLACE
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 832 (1972)

56. I. KARIMOV, M.G. ZEMLIANOV, M.E. KOST, V.A. SOMENKOV and N.A. CHERNOPLEKOV
Sov. Phys. Solid State 9, 1366 (1967)

57. F.H. SPEDDING and B.J. BEAUDRY
J. of Less. Common Metals, 25, 61 (1971)

58. M. MANNINEN and P. JENA
Solid State Commun. 34, 179 (1980)

59. J.N. DAOU, P. VAJDA, A. LUCASSON and P. LUCASSON
Solid State Commun. A paraitre

60. J.N. DAOU, J. BONNET, P. VAJDA, M. BIGET, A. LUCASSON and P. LUCASSON
Phys. Stat. Solidi (a), 40, 101 (1977)